


22 f 10

Dr. Bennett F. Davenport,  
751 TREMONT ST.  
BOSTON, - - MASS.

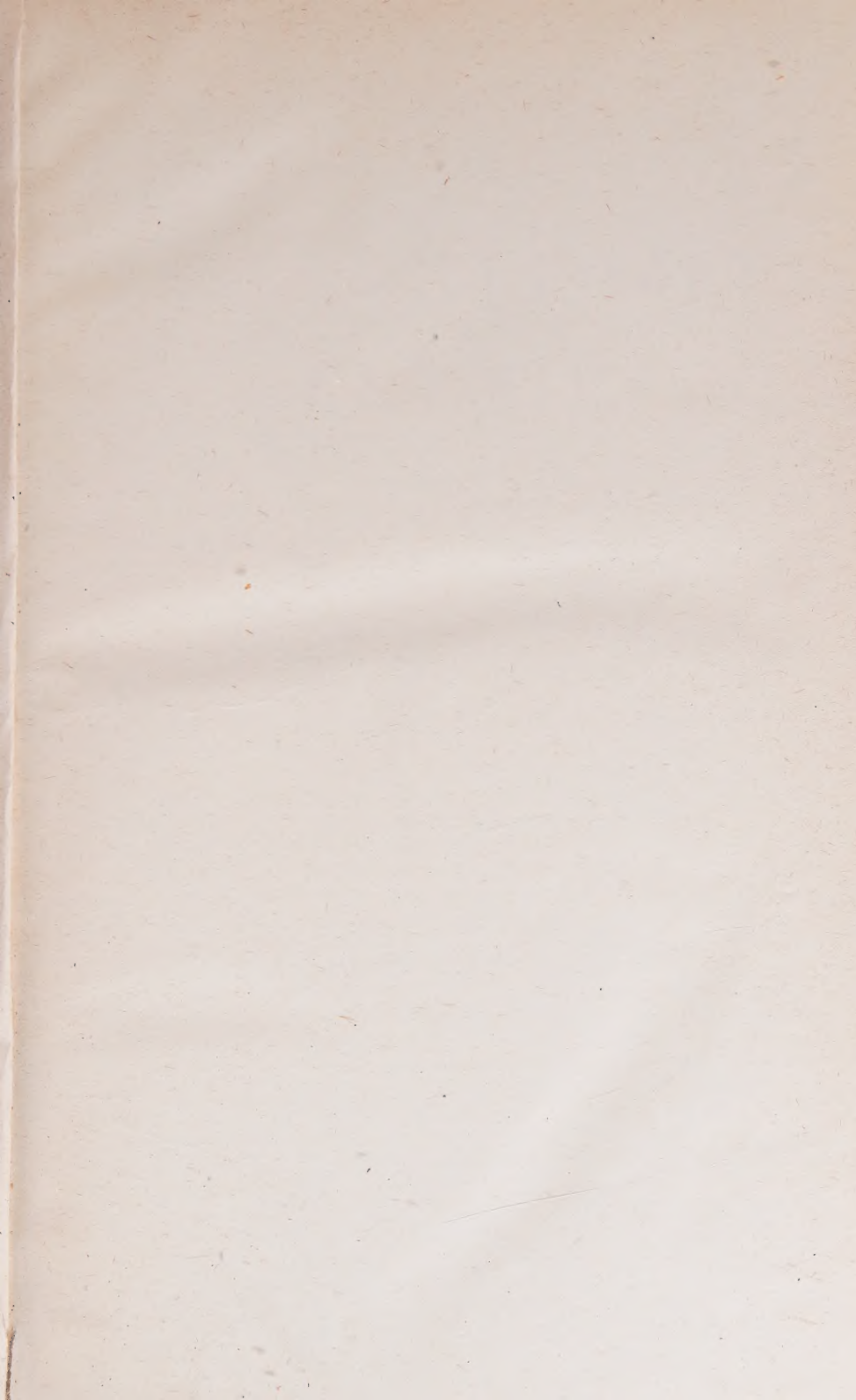


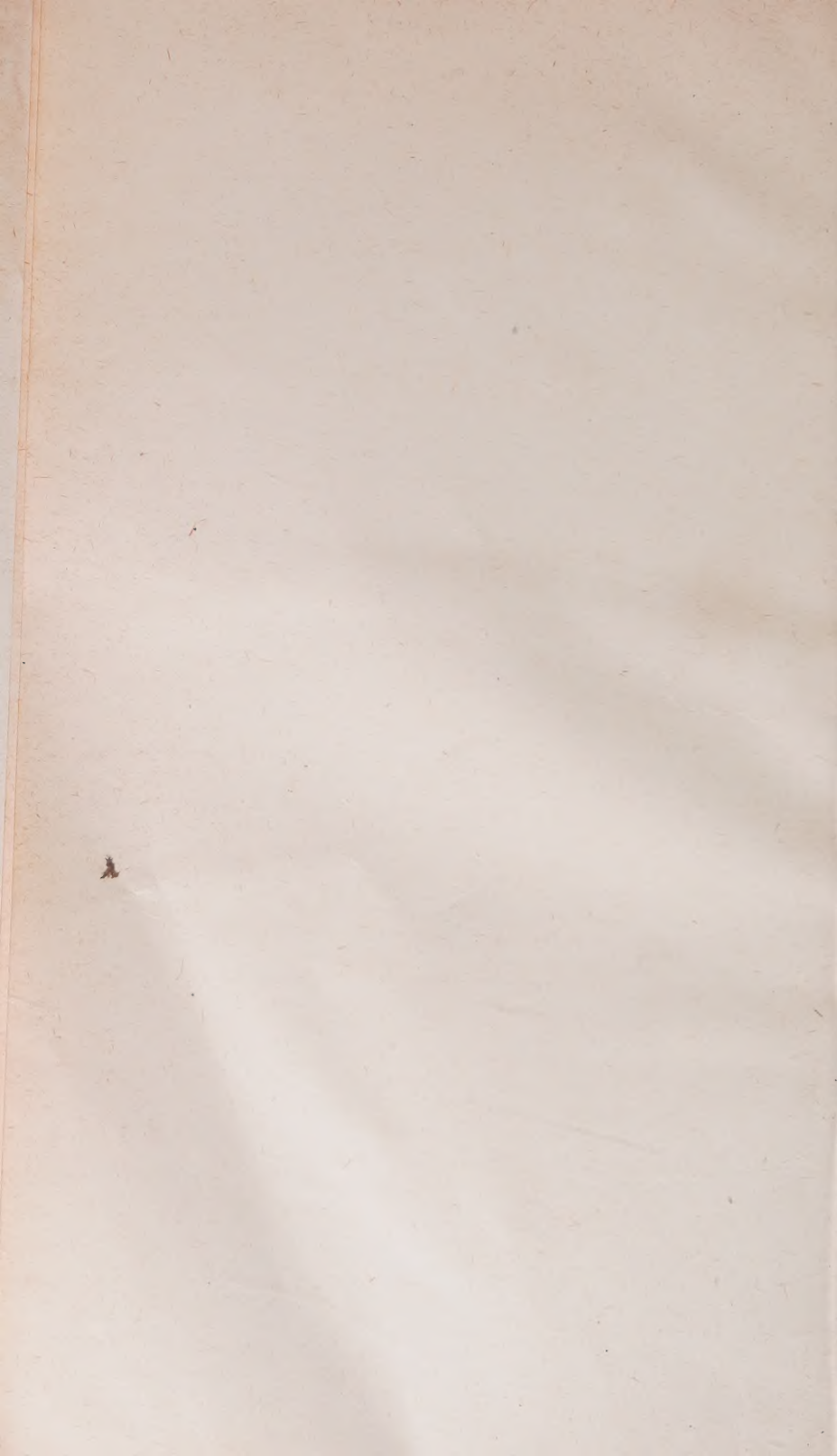




Digitized by the Internet Archive  
in 2025









LEHRBUCH  
DER  
PHARMACEUTISCHEN  
CHEMIE.

VON  
DR. HUGO SCHWANERT,  
ORDENTL. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU GREIFSWALD.

---

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN  
UND  
EINER SPECTRALTADEL.

---

ZWEITER BAND.  
ERSTE LIEFERUNG.

---

BRAUNSCHWEIG,  
C. A. SCHWETSCHKE UND SOHN  
(M. BRUHN).

1880.



# Prospect.

---

Das Buch ist auf drei Theile berechnet. Im ersten Theil werden zunächst die wichtigeren allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper besprochen, die Elemente und ihre Verbindungsverhältnisse, chemische Verbindungen, ihre Bezeichnung, Constitution, Bildung und Zersetzung im Allgemeinen erörtert. Darauf folgt die specielle pharmaceutische Chemie. Es werden Wasserstoff, die sämtlichen Nichtmetalle, die pharmaceutisch wichtigen Verbindungen derselben mit einander, und zwar in der Ordnung abgehandelt, dass sich an das Element selbst gleich die Verbindungen desselben mit den bereits vorher besprochenen Elementen anreihen. Diejenigen Präparate werden hauptsächlich berücksichtigt, welche in der Pharmacopoea germanica aufgenommen sind und sonst in der Pharmacie Verwendung finden, während andere chemische Verbindungen kurz und überhaupt nur angeführt werden, wenn sie in irgend welchen Beziehungen zu pharmaceutischen Präparaten stehen. Auch das natürliche Vorkommen von Elementen und Verbindungen, sowie die technische Gewinnung vieler pharmaceutisch wichtiger chemischer Verbindungen ist kurz angegeben, in den Text gedruckte Holzschnitte, sowie eine Spectraltafel in Farbendruck erläutern die beschriebenen Ausführungen physikalischer Untersuchungen und chemischer Prozesse.

Im zweiten Theil sollen in gleicher Weise die Metalle und ihre Verbindungen mit Nichtmetallen, sowie ihre Salze besprochen, auch hier die pharmaceutisch wichtigen Verbindungen ausführlich, andere minder wichtige chemische Verbindungen kurz erörtert werden. Im dritten Theil endlich sollen sämtliche organische Verbindungen folgen, welche als pharmaceutische Präparate Verwendung finden; in übersichtlicher Reihenfolge werden Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aether, Säuren, Alkaloide hinsichtlich ihres Vorkommens, ihrer Bildung, Darstellung, Constitution, ihrer Eigenschaften, ihrer Erkennung und Prüfung abgehandelt, und auch natürlich vorkommende Präparate, wie flüchtige Oele, Balsame, Fette u. a. bezüglich ihrer Gewinnung, Zusammensetzung und Prüfung besprochen werden.

Das Buch soll dem angehenden Apotheker ein Lehrbuch, dem studirenden Pharmaceuten, ebenso dem mit der Chemie schon vertrauten praktisch thätigen Apotheker ein Handbuch sein.

Das hiermit von uns angezeigte Werk wird nach vorstehender Darlegung aus 3 Bänden bestehen, die in Lieferungen in der Stärke von etwa 10 Bogen zum Preise von 3 M für jede Lieferung ausgegeben werden.

---



LEHRBUCH  
DER  
PHARMACEUTISCHEN  
CHEMIE.

VON  
DR. HUGO SCHWANERT,  
ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Greifswald.

---

IN DREI BÄNDEN.  
MIT ZAHLREICHEN HOLZSCHNITT-ILLUSTRATIONEN.

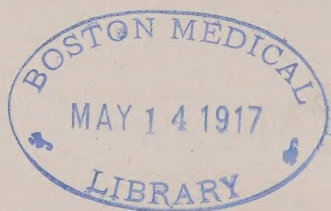
---

**ZWEITER BAND.**  
MIT 25 HOLZSCHNITT-ILLUSTRATIONEN.

---

BRAUNSCHWEIG,  
C. A. SCHWETSCHKE UND SOHN  
(M. BRUHN).

1883.



Alle Rechte vorbehalten.



## Inhaltsverzeichniss des zweiten Bandes.

### Elektropositive Elemente, Metalle.

|   | Seite |
|---|-------|
| Metalle im Allgemeinen . . . . .          | 1     |
| Gruppierung der Metalle . . . . .         | 4     |
| Kalium . . . . .                          | 6     |
| Verbindungen des Kaliums . . . . .        | 11    |
| Kalium und Chlor, Kaliumchlorid . . . . . | 12    |
| Kalium und Jod, Kaliumjodid . . . . .     | 15    |
| Kalium und Brom, Kaliumbromid . . . . .   | 27    |
| Kalium und Cyan, Kaliumcyanid . . . . .   | 31    |
| Kaliumcyanat, Kaliumsulfocyanat . . . . . | 35    |
| Kalium und Sauerstoff . . . . .           | 36    |
| Kaliumoxyd, Kaliumhydroxyd . . . . .      | 36    |
| Kaliumdioxyd . . . . .                    | 41    |
| Oxysalze des Kaliums . . . . .            | 41    |
| Kaliumhypochlorit . . . . .               | 41    |
| Kaliumchlorat . . . . .                   | 42    |
| Kaliumjodat, Kaliumbromat . . . . .       | 46    |
| Kaliumsulfat, Kaliumhydrosulfat . . . . . | 47    |
| Kaliumnitrit . . . . .                    | 51    |
| Kaliumnitrat . . . . .                    | 52    |
| Kaliumarsenit . . . . .                   | 59    |
| Kaliumarsenat, Kaliumantimonat . . . . .  | 61    |
| Kaliumsilicat . . . . .                   | 63    |
| Kaliumcarbonat . . . . .                  | 63    |
| a) Rohes Kaliumcarbonat . . . . .         | 64    |
| b) Gereinigtes Kaliumcarbonat . . . . .   | 67    |
| c) Reines Kaliumcarbonat . . . . .        | 69    |
| Kaliumhydrocarbonat . . . . .             | 74    |
| Kalium und Schwefel . . . . .             | 77    |
| Kaliumsulfid, Kaliumhydrosulfid . . . . . | 77    |
| Kaliumpolysulfide . . . . .               | 78    |
| Kalium sulfuratum . . . . .               | 79    |
| Natrium . . . . .                         | 83    |
| Verbindungen des Natriums . . . . .       | 87    |

|  | Seite |
|--|-------|
| Natrium und Chlor, Natriumchlorid . . . . .    | 88    |
| Natrium und Jod, Natriumjodid . . . . .        | 94    |
| Natrium und Brom, Natriumbromid . . . . .      | 94    |
| Natrium und Sauerstoff . . . . .               | 95    |
| Natriumoxyd, Natriumhydroxyd . . . . .         | 95    |
| Natriumdioxyd . . . . .                        | 99    |
| Oxysalze des Natriums . . . . .                | 100   |
| Natriumhypochlorit . . . . .                   | 100   |
| Natriumsulfit, Natriumhydrosulfit . . . . .    | 102   |
| Natriumsulfat . . . . .                        | 103   |
| Natriumthiosulfat . . . . .                    | 109   |
| Natriumnitrat . . . . .                        | 114   |
| Natriumphosphat . . . . .                      | 118   |
| Natriumpyrophosphat . . . . .                  | 122   |
| Natriumpyroborat . . . . .                     | 123   |
| Natriumsilicat . . . . .                       | 127   |
| Natriumcarbonat . . . . .                      | 128   |
| a) Rohes Natriumcarbonat . . . . .             | 130   |
| b) Reines Natriumcarbonat . . . . .            | 140   |
| c) Getrocknetes Natriumcarbonat . . . . .      | 142   |
| Natriumhydrocarbonat . . . . .                 | 145   |
| Natrium und Schwefel . . . . .                 | 149   |
| Natriumsulfide . . . . .                       | 149   |
| Lithium . . . . .                              | 150   |
| Verbindungen des Lithiums . . . . .            | 153   |
| Lithium und Chlor, Lithiumchlorid . . . . .    | 154   |
| Lithium und Sauerstoff . . . . .               | 155   |
| Lithiumoxyd, Lithiumhydroxyd . . . . .         | 155   |
| Lithiumcarbonat . . . . .                      | 156   |
| Lithiumsulfat, Lithiumnitrat . . . . .         | 159   |
| Lithium und Schwefel . . . . .                 | 159   |
| Ammoniumverbindungen . . . . .                 | 159   |
| Ammoniumsalze . . . . .                        | 161   |
| Ammoniumchlorid . . . . .                      | 162   |
| Eisensalmiak . . . . .                         | 170   |
| Ammoniumjodid . . . . .                        | 171   |
| Ammoniumbromid . . . . .                       | 172   |
| Ammoniumfluorid . . . . .                      | 173   |
| Oxysalze des Ammoniums . . . . .               | 174   |
| Ammoniumsulfat . . . . .                       | 174   |
| Ammoniumnitrat . . . . .                       | 175   |
| Ammoniumphosphat . . . . .                     | 176   |
| Ammoniumnatriumphosphat . . . . .              | 178   |
| Ammoniumcarbonat . . . . .                     | 179   |
| Ammonium und Schwefel . . . . .                | 183   |
| Ammoniumsulfide, Ammoniumhydrosulfid . . . . . | 183   |
| Barium . . . . .                               | 186   |

|   | Seite |
|---|-------|
| Verbindungen des Bariums . . . . .              | 191   |
| Barium und Chlor, Bariumchlorid . . . . .       | 191   |
| Barium und Jod, Bariumjodid . . . . .           | 197   |
| Barium und Brom, Bariumbromid . . . . .         | 198   |
| Barium und Sauerstoff . . . . .                 | 198   |
| Bariumoxyd, Bariumhydroxyd . . . . .            | 198   |
| Bariumsuperoxyd . . . . .                       | 201   |
| Oxysalze des Bariums . . . . .                  | 202   |
| Bariumchlorat, Bariumjodat . . . . .            | 202   |
| Bariumbromat, Bariumsulfat . . . . .            | 203   |
| Bariumcarbonat . . . . .                        | 206   |
| Barium und Schwefel . . . . .                   | 208   |
| Bariumsulfide . . . . .                         | 208   |
| Strontium . . . . .                             | 210   |
| Verbindungen des Strontiums . . . . .           | 212   |
| Strontium und Chlor, Strontiumchlorid . . . . . | 212   |
| Strontium und Sauerstoff . . . . .              | 214   |
| Strontiumoxyd, Strontiumhydroxyd . . . . .      | 214   |
| Strontiumsuperoxyd . . . . .                    | 214   |
| Oxysalze des Strontiums . . . . .               | 214   |
| Strontiumsulfat . . . . .                       | 214   |
| Strontiumnitrat . . . . .                       | 215   |
| Strontiumcarbonat . . . . .                     | 216   |
| Strontium und Schwefel . . . . .                | 217   |
| Calcium . . . . .                               | 217   |
| Verbindungen des Calciums . . . . .             | 225   |
| Calcium und Chlor, Calciumchlorid . . . . .     | 225   |
| Calcium und Jod, Calciumjodid . . . . .         | 229   |
| Calcium und Brom, Calciumbromid . . . . .       | 229   |
| Calcium und Fluor, Calciumfluorid . . . . .     | 229   |
| Calcium und Sauerstoff . . . . .                | 230   |
| Calciumoxyd, Calciumhydroxyd . . . . .          | 230   |
| Calciumsuperoxyd . . . . .                      | 236   |
| Oxysalze des Calciums . . . . .                 | 236   |
| Chlorkalk . . . . .                             | 236   |
| Calciumsulfat . . . . .                         | 248   |
| Calciumphosphat . . . . .                       | 253   |
| Calciumcarbonat . . . . .                       | 259   |
| Calcium und Schwefel . . . . .                  | 264   |
| Calciumsulfid, Calciumhydrosulfid . . . . .     | 264   |
| Aluminium . . . . .                             | 267   |
| Verbindungen des Aluminiums . . . . .           | 277   |
| Aluminium und Chlor, Jod, Brom, Fluor . . . . . | 277   |
| Aluminiumchlorid . . . . .                      | 278   |
| Aluminium und Sauerstoff . . . . .              | 280   |
| Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd . . . . .      | 280   |
| Oxysalze des Aluminiums . . . . .               | 285   |



|   | Seite |
|---|-------|
| Aluminiumsulfat . . . . .                           | 285   |
| Alaune . . . . .                                    | 286   |
| Ultramarin . . . . .                                | 297   |
| Aluminium und Schwefel . . . . .                    | 300   |
| Magnesium . . . . .                                 | 301   |
| Verbindungen des Magnesiums . . . . .               | 309   |
| Magnesium und Chlor, Jod, Brom, Fluor . . . . .     | 310   |
| Magnesiumchlorid . . . . .                          | 310   |
| Magnesiumjodid, Magnesiumbromid . . . . .           | 314   |
| Magnesium und Sauerstoff . . . . .                  | 314   |
| Magnesiumoxyd, Magnesiumhydroxyd . . . . .          | 314   |
| Oxysalze des Magnesiums . . . . .                   | 317   |
| Magnesiumsulfat . . . . .                           | 317   |
| Magnesiumcarbonat . . . . .                         | 325   |
| Magnesium und Schwefel . . . . .                    | 330   |
| Zink . . . . .                                      | 331   |
| Verbindungen des Zinks . . . . .                    | 345   |
| Zink und Chlor, Jod, Brom, Fluor, Cyan . . . . .    | 347   |
| Zinkchlorid . . . . .                               | 347   |
| Zinkjodid, Zinkbromid, Zinkeyanid . . . . .         | 352   |
| Zink und Sauerstoff . . . . .                       | 354   |
| Zinkoxyd . . . . .                                  | 354   |
| Zinkhydroxyd . . . . .                              | 361   |
| Oxysalze des Zinks . . . . .                        | 361   |
| Zinksulfat . . . . .                                | 362   |
| Zinkcarbonat . . . . .                              | 369   |
| Zink und Schwefel . . . . .                         | 370   |
| Zink und Phosphor . . . . .                         | 372   |
| Cadmium . . . . .                                   | 372   |
| Verbindungen des Cadmiums . . . . .                 | 375   |
| Cadmium und Chlor, Jod, Brom, Fluor, Cyan . . . . . | 376   |
| Cadmiumchlorid . . . . .                            | 376   |
| Cadmiumjodid, Cadmiumbromid . . . . .               | 377   |
| Cadmium und Sauerstoff . . . . .                    | 377   |
| Cadmiumoxyd, Cadmiumhydroxyd . . . . .              | 377   |
| Oxysalze des Cadmiums . . . . .                     | 378   |
| Cadmiumsulfat . . . . .                             | 378   |
| Cadmiumcarbonat . . . . .                           | 380   |
| Cadmium und Schwefel . . . . .                      | 381   |
| Blei . . . . .                                      | 382   |
| Verbindungen des Bleis . . . . .                    | 400   |
| Blei und Chlor, Jod, Brom, Fluor, Cyan . . . . .    | 402   |
| Bleichlorid . . . . .                               | 402   |
| Bleijodid . . . . .                                 | 404   |
| Bleibromid . . . . .                                | 407   |
| Blei und Sauerstoff . . . . .                       | 407   |
| Bleisuboxyd, Bleioxyd . . . . .                     | 408   |

|  | Seite |
|--|-------|
| Bleihydroxyd, Bleisesquioxid . . . . .                     | 412   |
| Bleisuperoxyd . . . . .                                    | 413   |
| Mennige . . . . .  | 415   |
| Oxysalze des Bleis . . . . .                               | 418   |
| Bleisulfat . . . . .                                       | 418   |
| Bleinitrat . . . . .                                       | 420   |
| Bleicarbonat, Bleiweiss . . . . .                          | 422   |
| Blei und Schwefel . . . . .                                | 430   |
| Bleisulfid . . . . .                                       | 430   |
| Thallium . . . . .   | 432   |
| Verbindungen des Thalliums . . . . .                       | 434   |
| Thallium und Chlor, Jod, Brom, Fluor . . . . .             | 434   |
| Thallium und Sauerstoff . . . . .                          | 435   |
| Thalliumoxydul, Thalliumoxyd . . . . .                     | 435   |
| Oxysalze des Thalliums . . . . .                           | 435   |
| Thallium und Schwefel . . . . .                            | 436   |
| Thalliumsulfür, Thalliumsulfid . . . . .                   | 436   |
| Silber . . . . .   | 436   |
| Verbindungen des Silbers . . . . .                         | 455   |
| Silber und Chlor, Silberchlorid . . . . .                  | 457   |
| Silber und Jod, Silberjodid . . . . .                      | 459   |
| Silber und Brom, Silberbromid . . . . .                    | 461   |
| Silber und Cyan, Silbercyanid . . . . .                    | 462   |
| Silber und Sauerstoff . . . . .                            | 463   |
| Silberoxydul, Silberoxyd . . . . .                         | 463   |
| Silbersuperoxyd . . . . .                                  | 465   |
| Oxysalze des Silbers . . . . .                             | 466   |
| Silbersulfat . . . . .                                     | 466   |
| Silbernitrat . . . . .                                     | 467   |
| Silberphosphat . . . . .                                   | 476   |
| Silbercarbonat . . . . .                                   | 477   |
| Silber und Schwefel . . . . .                              | 477   |
| Silbersulfid . . . . .                                     | 477   |
| Quecksilber . . . . .                                      | 478   |
| Verbindungen des Quecksilbers . . . . .                    | 496   |
| Quecksilber und Chlor . . . . .                            | 497   |
| Quecksilberchlorür . . . . .                               | 497   |
| Quecksilberchlorid . . . . .                               | 505   |
| Weisser Quecksilberpräcipitat . . . . .                    | 511   |
| a) Mercuriammoniumchlorid . . . . .                        | 512   |
| b) Mercuridiammoniumchlorid . . . . .                      | 514   |
| Quecksilber und Jod . . . . .                              | 516   |
| Quecksilberjodür . . . . .                                 | 516   |
| Quecksilberjodid, Quecksilberperjodid . . . . .            | 518   |
| Quecksilber und Brom, Quecksilberbromür, -bromid . . . . . | 520   |
| Quecksilber und Cyan, Quecksilbercyanid . . . . .          | 521   |
| Quecksilber und Sauerstoff . . . . .                       | 522   |

|  | Seite |
|--|-------|
| Quecksilberoxydul . . . . .              | 523   |
| Quecksilberoxyd . . . . .                | 524   |
| a) Rothes Quecksilberoxyd . . . . .      | 525   |
| b) Gelbes Quecksilberoxyd . . . . .      | 526   |
| Oxysalze des Quecksilbers . . . . .      | 530   |
| Quecksilberoxydulsalze . . . . .         | 530   |
| Quecksilberoxydulnitrat . . . . .        | 530   |
| Mercurius solubilis Hahnemanni . . . . . | 532   |
| Quecksilberoxydsalze . . . . .           | 534   |
| Quecksilberoxydsulfat . . . . .          | 534   |
| Quecksilberoxydnitrat . . . . .          | 536   |
| Quecksilber und Schwefel . . . . .       | 537   |
| Quecksilbersulfid, Zinnober . . . . .    | 537   |
| Schwarzes Quecksilbersulfid . . . . .    | 542   |
| Kupfer . . . . .                         | 543   |
| Verbindungen des Kupfers . . . . .       | 559   |
| Kupfer und Wasserstoff . . . . .         | 562   |
| Kupfer und Chlor . . . . .               | 562   |
| Kupferchlorür, Kupferchlorid . . . . .   | 562   |
| Kupfer und Brom, Fluor . . . . .         | 564   |
| Kupfer und Jod, Kupferjodür . . . . .    | 565   |
| Kupfer und Cyan, Kupfercyanür . . . . .  | 565   |
| Kupfersulfocyanat . . . . .              | 565   |
| Kupfer und Sauerstoff . . . . .          | 565   |
| Kupferoxydul, Kupferhydroxydul . . . . . | 566   |
| Kupferoxyd, Kupferhydroxyd . . . . .     | 568   |
| Oxysalze des Kupfers . . . . .           | 572   |
| Kupfersulfat . . . . .                   | 573   |
| a) Roher Kupfervitriol . . . . .         | 575   |
| b) Reiner Kupfervitriol . . . . .        | 577   |
| Cuprum sulfuricum ammoniatum . . . . .   | 581   |
| Kupfernitrat . . . . .                   | 583   |
| Kupfercarbonat . . . . .                 | 584   |
| Kupfer und Schwefel . . . . .            | 586   |
| Kupfersulfür . . . . .                   | 586   |
| Kupfersulfid . . . . .                   | 587   |
| Wismuth . . . . .                        | 587   |
| Verbindungen des Wismuths . . . . .      | 595   |
| Wismuth und Chlor . . . . .              | 595   |
| Wismuthchlorür, Wismuthchlorid . . . . . | 596   |
| Wismuth und Jod, Brom, Fluor . . . . .   | 597   |
| Wismuth und Sauerstoff . . . . .         | 597   |
| Wismuthoxydul . . . . .                  | 597   |
| Wismuthoxyd, Wismuthhydroxyd . . . . .   | 598   |
| Oxysalze des Wismuths . . . . .          | 600   |
| Wismuthsulfat . . . . .                  | 600   |
| Wismuthnitrat . . . . .                  | 601   |



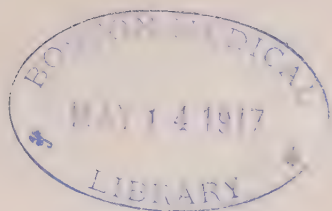
|  | Seite |
|--|-------|
| Basisches Wismuthnitrat . . . . .                  | 603   |
| Wismuthcarbonat . . . . .                          | 608   |
| Wismuth und Schwefel . . . . .                     | 608   |
| Wismuthsulfür, Wismuthsulfid . . . . .             | 609   |
| Zinn . . . . .                                     | 609   |
| Verbindungen des Zinns . . . . .                   | 617   |
| Zinn und Chlor, Jod, Brom, Fluor . . . . .         | 619   |
| Zinnchlorür . . . . .                              | 619   |
| Zinnchlorid . . . . .                              | 622   |
| Zinn und Sauerstoff . . . . .                      | 624   |
| Zinnoxydul, Zinnhydroxydul . . . . .               | 624   |
| Zinnoxyd . . . . .                                 | 625   |
| Zinnsäure, Metazinnsäure . . . . .                 | 626   |
| Oxysalze des Zinns . . . . .                       | 627   |
| Zinnoxydulsalze . . . . .                          | 627   |
| Zinnsaure Salze, Metazinnsaure Salze . . . . .     | 627   |
| Zinn und Schwefel . . . . .                        | 628   |
| Zinnsulfür . . . . .                               | 628   |
| Zinnsulfid . . . . .                               | 629   |
| Eisen . . . . .                                    | 630   |
| a) Roheisen . . . . .                              | 637   |
| b) Schmiedeeisen . . . . .                         | 641   |
| c) Stahl . . . . .                                 | 643   |
| Verbindungen des Eisens . . . . .                  | 657   |
| Eisen und Chlor . . . . .                          | 659   |
| Eisenchlorür . . . . .                             | 659   |
| Eisenchlorid . . . . .                             | 663   |
| Eisen und Jod . . . . .                            | 667   |
| Eisenjodür . . . . .                               | 667   |
| Eisen und Brom, Eisenbromür, Eisenbromid . . . . . | 669   |
| Eisen und Cyan . . . . .                           | 669   |
| Ferrocyan, Ferricyan . . . . .                     | 670   |
| Kaliumferrocyanür . . . . .                        | 671   |
| Kaliumferricyanid . . . . .                        | 676   |
| Berlinerblau . . . . .                             | 677   |
| Natriumnitroprussid . . . . .                      | 680   |
| Eisen und Sauerstoff . . . . .                     | 681   |
| Eisenoxydul, Eisenhydroxydul . . . . .             | 682   |
| Eisenoxyd . . . . .                                | 683   |
| Eisenhydroxyd . . . . .                            | 685   |
| Eisenoxyduloxyd . . . . .                          | 690   |
| Eisenhydroxyduloxyd . . . . .                      | 691   |
| Oxysalze des Eisens . . . . .                      | 692   |
| Eisenoxydulsalze . . . . .                         | 692   |
| Eisenoxydulsulfat . . . . .                        | 692   |
| a) Eisenvitriol . . . . .                          | 693   |
| b) Reines Eisenoxydulsulfat . . . . .              | 695   |

|   | Seite |
|---|-------|
| c) Entwässertes Eisenoxydulsulfat . . . . . | 698   |
| Eisenoxydulphosphat . . . . .               | 700   |
| Eisenoxydulcarbonat . . . . .               | 702   |
| Eisenoxydsalze . . . . .                    | 705   |
| Eisenoxydsulfat . . . . .                   | 705   |
| Eisenalaune . . . . .                       | 708   |
| Eisenoxydnitrat . . . . .                   | 709   |
| Eisenoxydphosphat . . . . .                 | 710   |
| Eisenoxydpyrophosphat . . . . .             | 711   |
| Eisen und Schwefel . . . . .                | 714   |
| Eisensulfür . . . . .                       | 715   |
| Eisensulfid, Eisendisulfid . . . . .        | 716   |
| Mangan . . . . .                            | 717   |
| Verbindungen des Mangans . . . . .          | 724   |
| Mangan und Chlor . . . . .                  | 725   |
| Manganchlorür . . . . .                     | 725   |
| Manganchlorid, Mangantetrachlorid . . . . . | 727   |
| Mangan und Jod, Brom, Fluor . . . . .       | 727   |
| Mangan und Sauerstoff . . . . .             | 727   |
| Manganoxydul, Manganhydroxydul . . . . .    | 728   |
| Manganoxyd, Manganhydroxyd . . . . .        | 728   |
| Manganoxyduloxyd . . . . .                  | 729   |
| Mangansuperoxyd . . . . .                   | 730   |
| Mangansuperhydroxyde . . . . .              | 735   |
| Mangansäure . . . . .                       | 735   |
| Manganheptoxyd, Ueermangansäure . . . . .   | 736   |
| Oxysalze des Mangans . . . . .              | 736   |
| Manganoxydulsalze . . . . .                 | 737   |
| Manganoxydulsulfat . . . . .                | 737   |
| Manganoxydulcarbonat . . . . .              | 738   |
| Manganoxydsalze . . . . .                   | 738   |
| Manganite . . . . .                         | 739   |
| Manganate . . . . .                         | 739   |
| Kaliummanganat . . . . .                    | 739   |
| Permanganate . . . . .                      | 740   |
| Kaliumpermanganat . . . . .                 | 740   |
| Mangansulfür, Mangansulfid . . . . .        | 742   |
| Chrom . . . . .                             | 742   |
| Verbindungen des Chroms . . . . .           | 749   |
| Chrom und Chlor . . . . .                   | 750   |
| Chromchlorür, Chromchlorid . . . . .        | 750   |
| Chrom und Brom, Fluor . . . . .             | 751   |
| Chrom und Sauerstoff . . . . .              | 752   |
| Chromhydroxydul, Chromoxyd . . . . .        | 752   |
| Chromhydroxyde . . . . .                    | 753   |
| Chromtrioxyd . . . . .                      | 754   |
| Ueberchromsäure . . . . .                   | 755   |

|  | Seite |
|--|-------|
| Oxysalze des Chroms . . . . .                  | 755   |
| Chromoxydulsalze . . . . .                     | 756   |
| Chromoxydsalze . . . . .                       | 756   |
| Chromite . . . . .                             | 758   |
| Chromsaure Salze . . . . .                     | 758   |
| Kaliumchromat . . . . .                        | 759   |
| Kaliumdichromat . . . . .                      | 759   |
| Bleichromat . . . . .                          | 762   |
| Chrom und Schwefel . . . . .                   | 763   |
| Chromsulfür, Chromsulfid . . . . .             | 763   |
| Gold . . . . .                                 | 764   |
| Verbindungen des Goldes . . . . .              | 773   |
| Gold und Chlor . . . . .                       | 775   |
| Goldchlorür, Goldchlorid . . . . .             | 775   |
| Natriumgoldchlorid . . . . .                   | 776   |
| Gold und Brom, Jod, Cyan . . . . .             | 777   |
| Gold und Sauerstoff . . . . .                  | 778   |
| Goldoxydul, Goldoxyd, Goldhydroxyd . . . . .   | 778   |
| Goldsuperoxyd . . . . .                        | 779   |
| Oxysalze des Goldes . . . . .                  | 780   |
| Goldoxydulsalze, Goldoxydsalze . . . . .       | 780   |
| Gold und Schwefel . . . . .                    | 780   |
| Goldsulfür, Goldsulfid . . . . .               | 780   |
| Platin . . . . .                               | 780   |
| Verbindungen des Platins . . . . .             | 788   |
| Platin und Chlor . . . . .                     | 789   |
| Platinchlorür, Platinchlorid . . . . .         | 789   |
| Platin und Brom, Jod . . . . .                 | 791   |
| Platin und Sauerstoff . . . . .                | 791   |
| Platinoxydul, Platinoxyd . . . . .             | 791   |
| Oxysalze des Platins . . . . .                 | 792   |
| Platinoxydulsalze, Platinoxysalze . . . . .    | 792   |
| Platinbasen und deren Salze . . . . .          | 792   |
| Platin und Schwefel . . . . .                  | 793   |
| Platinsulfür, Platinsulfid . . . . .           | 793   |
| Register zum ersten und zweiten Band . . . . . | 795   |







## Elektropositive Elemente, Metalle.

Schon im hohen Alterthum hat man Metalle gekannt. Obgleich ältere hebräische Schriftsteller die zu ihrer Zeit beachteten metallischen Substanzen ohne Angabe ihrer Eigenschaften nur benannt haben, und für deren Bezeichnung in den Uebersetzungen ihrer Handschriften Namen bekannter Metalle substituirt worden sind, darf man doch mit einiger Sicherheit annehmen, dass die namentlich in den Uebersetzungen des alten Testaments erwähnten Metalle Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, die auch jetzt so genannten Metalle waren, diese am längsten bekannt sind. Welche Eigenschaften eine Substanz besitzen musste, um als Metall zu gelten, ist freilich nirgends gesagt. Welches Volk zuerst Metalle dargestellt hat ist unbekannt. Nachforschungen darüber führen zu mythischen Personen, zu Königen, Heroën, selbst zu Göttheiten. Auch wie sie im Alterthum gewonnen wurden weiss man nicht. Aus den Schriften eines Herodot, Theophrast, Diodor, Strabo erfährt man nur, dass in gewissen Gegenden der Bergbau blühte, gewisse Strassen vorzugsweise dem Metallhandel dienten, der Verbrauch eines oder des anderen Metalles hier und dort bedeutend war.

Erst im 8. Jahrhundert wurden von Geber die damals bekannten Metalle als feste, schmelzbare, im geschmolzenen Zustande mischbare, im festen unter dem Hammer nach allen Richtungen hin dehnbare Körper bezeichuet; das inzwischen schon lange von Griechen und Römern erwähnte Quecksilber rechnete er nicht dazu, unterschied jedóch die im Feuer nicht verkalkenden Gold und Silber als edle Metalle von den übrigen, im Feuer verkalkenden unedlen Metallen. Selbst als im Mittelalter Antimon, Wismuth, Zink hinzu kamen, wurden sie wegen ihrer Sprödigkeit nicht als Metalle, sondern als Bastarde derselben,

als Halbmetalle bezeichnet, und das Quecksilber erst zu den Metallen gezählt, nachdem es durch Abkühlung fest, somit metallähnlich erhalten war.

Nach den Ansichten der Alchemisten bestanden die Metalle aus Sulfur und Mercurius. Beide sollten nicht die bekannten Stoffe gleichen Namens, Sulfur = Schwefel, Mercurius = Quecksilber sein, sondern besondere Stoffe, die allerdings in grosser Menge im Schwefel und Quecksilber enthalten seien. Mit Sulfur verbanden die Alchemisten den Begriff des zersetzbaren, mit Mercurius den des Unzersetzbaren. Von ihren Mengenverhältnissen, ihrer Reinheit, ihrer mehr oder weniger innigen Mischung sollte die Natur der Metalle abhängig sein. Man meinte, je mehr die Metalle Mercurius enthielten desto edler, je mehr Sulfur desto unedler wären sie, und gründete darauf ein Verfahren der Metallveredlung, suchte längere Zeit unedle Metalle durch Entziehung von Schwefel und Hinzufügen von Quecksilber in edle zu verwandeln.

Die Anhänger der Phlogistontheorie hielten in der Mitte des 18. Jahrhunderts die Metalle für Verbindungen ihrer Kalke, der heutigen Oxyde, mit Phlogiston. Diesen hypothetischen Stoff sollten alle verbrennlichen Stoffe enthalten und beim Verbrennen abgeben unter Zurücklassung ihrer übrigen Bestandtheile, es sollten die Stoffe um so reicher an Phlogiston sein, je lebhafter und andauernder sie brannten. Auch in den Metallen musste Phlogiston sein, denn sie glühten in starker Hitze; sie sollten dabei Phlogiston verlieren und Metallkalk, ihr anderer Bestandtheil, hinterbleib. Scheinbar wurde diese Ansicht durch die Thatsache bestätigt, dass Metallkalke mit Kohle gemischt und geglüht wieder Metalle wurden, weil, wie man annahm, die leicht verbrennliche, also phlogistonreiche Kohle dem Metallkalk Phlogiston abgebe, derselbe dadurch zu Metall werde.

Mit dem Sturz der Phlogistontheorie zu Ende des vorigen Jahrhunderts musste diese Ansicht unhaltbar werden. Als Lavoisier die Verbrennungsercheinungen in der noch heute gültigen Weise als Folgen eines Oxydationsprocesses erklärt, und seine Verbrennungstheorie sich Anhänger verschafft hatte, wurden die Metallkalke als durch Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff, durch einen Oxydationsprocess entstanden, als Metalloxyde aufgefasst, und ihre Umwandlung in Metall in Glühhitze durch Kohle als eine Entziehung von Sauerstoff, eine Abgabe desselben an die Kohle, als ein Reductionsprocess angesehen. Seit Ende des vorigen Jahrhunderts wurden die Metalle nicht mehr als Verbindungen, sondern nach Lavoisier's Vorschlage bald allgemein als unzerlegbare Körper, als Elemente angesehen, welche beim



Glühen oder Verbrennen grösstentheils eine Verbindung mit dem Sauerstoff der zutretenden Luft eingingen, Oxyde bildeten.

Bei der sich mehrenden Zahl der Metalle, bei der grossen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften genügte bald ihre Eintheilung in Metalle und Halbmetalle nicht mehr. In den ersten Jahren dieses Jahrhunderts kamen Kalium und Natrium dazu, die bei gewöhnlicher Temperatur weich, knetbar, specifisch leichter als Wasser waren und deshalb nicht für eigentliche Metalle gelten sollten. Man nannte sie nach Erman's und Simon's Vorschlägen Metalloide (*μεταλλον*, Metall, *ειδος*, ähnlich). Als aber Berzelius 1811, bei seiner Eintheilung der Elemente diesen Namen speciell den Nichtmetallen beilegte, wurden auch Kalium und Natrium als ächte Metalle angesehen, zumal sie bei der elektrolytischen Zersetzung ihrer Verbindungen sich wie elektropositive Elemente am — Pol abschieden und nach Berzelius elektropositive Elemente Metalle, elektronegative Elemente Metalloide oder Nichtmetalle waren (I. 120).

Eine scharfe Grenze lässt sich zwischen Metallen und Nichtmetallen nach ihrem elektrolytischen Verhalten nicht ziehen, da ein Element in Verbindung mit anderen diesen gegenüber bald elektropositiv, bald elektronegativ sein kann. Ebenso wenig ist das möglich nach einer oder der anderen ihrer physikalischen Eigenschaften: Grösseres Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität zeichnen nicht alle Metalle vor Nichtmetallen aus; den charakteristischen Glanz der meisten Metalle haben auch einige Nichtmetalle; hohes specifisches Gewicht besitzen die meisten Metalle, einige sind jedoch specifisch leichter wie die Mehrzahl der Nichtmetalle; in der Regel liegt der Schmelzpunkt (I. 34) der Metalle höher als der der Nichtmetalle, doch nicht ohne Ausnahmen; geringe specifische Wärme (I. 37) haben nicht alle Metalle, das aus ihr zu berechnende Atomgewicht ist wohl gewöhnlich, aber nicht constant grösser, als das von Nichtmetallen. Berücksichtigt man aber die genannten Eigenschaften zusammen an einem Element, hält man ausserdem daran fest, dass die Oxyde der Nichtmetalle überwiegend den Charakter eines Säure bildenden Anhydrids, die Oxyde der Metalle hauptsächlich basischen Charakter haben, so lässt sich wenigstens annähernd nicht nur ein Unterschied zwischen Metall und Nichtmetall feststellen, sondern auch der Charakter eines Metalles selbst.

Für die meisten Metalle ist es charakteristisch, dass sie sich in unbestimmten Verhältnissen mit einander zu gleichmässigen Ganzen, sogenannten Legirungen (vom italienischen *legare*, binden) vereinigen lassen (I. 117); enthalten diese unter anderen Quecksilber, so heissen sie Amalgame (*μάλαγμα*, erweichender

Körper). Solche Metalle lösen sich im geschmolzenen Zustande gleichsam in einander auf, selten jedoch in jedem Verhältniss, in der Regel innerhalb gewisser Grenzen. Dabei behalten zwar die Legirungen die Eigenschaften eines Metalls bei, aber nur wenige Metalle, wie Blei, Zinn, Zink, Cadmium, theilen ihren Legirungen die ihnen eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften im Verhältniss ihrer Quantitäten mit, die physikalischen Eigenschaften der Legirungen der meisten übrigen Metalle entsprechen dem Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile nicht, weichen vielmehr oft sehr erheblich von denen ihrer Bestandtheile ab: Das specifische Gewicht einer Legirung ist gewöhnlich grösser oder geringer als das Mittel aus den specifischen Gewichten ihrer Bestandtheile, ihr Schmelzpunkt liegt fast immer unter dem jedes ihrer Metalle, in Härte, Politurfähigkeit, Farbe differiren sie von den sie bildenden Metallen oft recht erheblich.

Wenngleich nun die Metalle in ihren physikalischen Eigenschaften, ebenso in ihrem chemischen Verhalten recht erhebliche Unterschiede zeigen, so ist doch in mancher Beziehung auch eine Aehnlichkeit zwischen mehreren derselben nicht zu verkennen, sie tritt so deutlich hervor, dass man nach ihr die Metalle in folgende Gruppen eintheilen kann:

1. Alkalimetalle, K, Na, Li, Rb, Cs, von denen Cäsium noch nicht isolirt worden ist, sind in Rothglühhitze flüchtig, oxydiren sich leicht an der Luft, verbrennen beim Erhitzen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zu Oxyd, zersetzen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung, während stark basische Hydroxyde gelöst bleiben. Ihre Hydroxyde bleiben beim Glühen unzersetzt, ihre Carbonate und Phosphate sind in Wasser löslich, die des Lithiums allerdings schwer, weshalb es den Uebergang zu den Metallen der folgenden Gruppe bildet. Mit zunehmendem Atomgewicht steigen die specifischen Gewichte und sinken die Schmelzpunkte der Metalle dieser Gruppe.

2. Erdalkalimetalle, Ba, Sr, Ca, deren Bezeichnung sich auf die Aehnlichkeit ihrer Oxyde mit denen der Alkalimetalle und mit Erden gründet, unter welchen man früher nicht metallisch aussehende, in Wasser unlösliche, feuerbeständige Substanzen verstand. Sie sind feuerbeständig, oxydiren sich an der Luft, zersetzen Wasser erst in hoher Temperatur, bilden stark basische Hydroxyde, die sich schwieriger als Alkalimetallhydroxyde in Wasser lösen, deren wässrige Lösung alkalisch reagirt. Aus ihren Oxyden ist weder durch Wasserstoff noch Kohle Metall zu reduciren, ihre Sulfide werden durch Wasser in Hydrosulfide und Hydroxyde zersetzt, ihre Carbonate und Phos-

phate sind in Wasser unlöslich, ihre Sulfate unlöslich oder schwer löslich.

3. Erdmetalle, Al, Be, In, G, Y, Er, La, Ce, Di, von denen Erbium noch nicht isolirt ist, bilden basische, meistens in Wasser unlösliche Oxyde, die des Aluminiums, Berylliums heissen Thonerde, Beryllerde. Mit einer Ausnahme oxydiren sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, zersetzen Wasser meistens erst in hoher Temperatur. Ihre in Wasser unlöslichen oder wenig löslichen Hydroxyde sind gallertartig, verlieren in Glühhitze Wasser und werden Oxyde, aus denen Wasserstoff oder Kohle die Metalle nicht zu reduciren vermögen. Dagegen reduciren die Alkalimetalle aus ihren in Glühhitze meistens flüchtigen Chloriden die Metalle; ihre Sulfide werden grösstentheils durch Wasser unter Wasserstoffsulfidentwicklung in Hydroxyde verwandelt.

4. Metalle: a) Magnesiumgruppe, Mg, Zn, Cd, sind in Glühhitze bei Luftabschluss flüchtig, verbrennen bei Luftzutritt mit leuchtender Flamme zu Oxyden, zersetzen Wasser nur in hoher Temperatur; ihre in Wasser löslichen Sulfate bilden mit den Alkalisulfaten Doppelsalze, ihre Carbonate und Phosphate sind unlöslich in Wasser.

b) Bleigruppe, Pb, Tl, schwere, weiche, dehnbare, verhältnissmässig leicht schmelzbare Metalle, deren Oxyde und Chloride schwer in Wasser löslich sind, deren schwarze Sulfide sich weder in verdünnten Säuren noch in Ammoniumhydrosulfidlösung lösen.

c) Silbergruppe, Ag, Hg, Cu, harte, dehnbare, schwere Metalle, von denen Silber und Kupfer schwer schmelzen, beim Schmelzen etwas Sauerstoff aufnehmen und ihn beim Erkalten unter Spratzen wieder abgeben. Sie zersetzen Wasser auch in Glühhitze nicht, bilden mehrere Oxyde, werden von Salpetersäure unter Stickoxydbildung, von heisser concentrirter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung, nicht von Salzsäure gelöst.

d) Wismuthgruppe, Bi, V, Ta, Nb, bilden wie Antimon, Arsen, Stickstoff und Phosphor, Pentoxyde, welche Säureanhydride sind.

e) Zinngruppe, Sn, Zr, Ti, Th, gleichen dem Silicium, bilden wie dieses säurebildende Dioxyde, in der Hitze flüchtige Tetrachloride und Fluoride; letztere geben mit Metallfluoriden den Silicofluoriden (I. 678) entsprechende Doppelsalze.

f) Eisengruppe, Fe, Mn, Ni, Co; ihre basischen Oxydule bilden Sulfate, welche wie die der Metalle aus der Magnesiumgruppe mit Alkalisulfaten sich zu Doppelsalzen vereinigen; ihre basischen Oxyde geben ebenfalls Sulfate, die gleiche Doppelsalze,

sogenannte Alaune bilden, wie das Aluminiumsulfat. Die höchsten Oxyde der drei letzten Metalle sind Peroxyde.

g) Chromgruppe, Cr, Wo, Mo, Ur; sie bilden Trioxyde, welche Säureanhydride sind; das Chrom allein bildet ein basisches Oxyd, dessen Sulfat wie das Aluminiumsulfat mit Alkalisulfaten Doppelsalze, sogenannte Alaune, giebt und sich in dieser Beziehung an das Eisen schliesst.

h) Goldgruppe, Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os; ihre sauerstoffärmeren Oxyde sind schwache Basen, ihre sauerstoffreicheren Säureanhydride; Gold und Platin verbinden sich auch in Glühhitze nicht mit Sauerstoff, ihre Oxyde verlieren vielmehr in der Hitze Sauerstoff; die übrigen 5 Metalle aber oxydiren sich beim Erhitzen in der Luft, die Oxyde des Rhodiums, Iridiums und Palladiums geben ihren Sauerstoff in Rothglühhitze wieder ab, während die des Rutheniums und Osmiums unzersetzt flüchtig sind.

Von diesen Metallen und ihren Verbindungen werden in Folgendem diejenigen besonders berücksichtigt werden, welche in der Pharmacie oder Medicin, auch bei der chemischen Analyse Verwendung finden.

## Kalium. Kalium.

K. 39-04.

In der Pharmacie wird zwar Kalium nicht verwendet, aber eine grosse Anzahl seiner Verbindungen. Am längsten ist das Kaliumcarbonat bekannt. Sein Vorkommen in der Holzasche bedingte deren Verwendung als Reinigungsmittel bei den Israeliten; dargestellt wurde es von den Umbriern, welche die wässrigen und geklärten Auszüge der Holzasche, die Lauge, bis zur Trockne verdampften. Das hierbei zurückbleibende unreine Kaliumcarbonat wurde lange nicht von Natriumcarbonat unterschieden, welches schon früher in gleicher Weise aus der Asche von Seepflanzen gewonnen und Alkali genannt worden war. Beide Carbonate hiessen Alkalien, wegen ihrer Feuerbeständigkeit fixe Alkalien oder fixe Laugensalze, zum Unterschiede von dem im Feuer flüchtigen Ammoniumcarbonat, dem flüchtigen Alkali oder flüchtigen Laugensalz.

Erst 1736 ist von Duhamel du Monceau auf ihre Verschiedenheit hingewiesen worden. Nun wurde das Natriumcarbonat als mineralisches Laugensalz vom Kaliumcarbonat als vegetabilisches unterschieden; als man bald darauf erkannt hatte, dass beide durch Kalk ätzend gemacht werden können, so



nannte man sie milde Alkalien im Gegensatz zu den ätzenden Alkalien, dem Kali und Natron, und Black sah sie 1755 als Verbindungen der ätzenden Alkalien mit fixer Luft (Kohlensäure) an. Die Aetzalkalien aber galten für einfache Körper, bis sie H. Davy 1807 durch einen starken galvanischen Strom in Sauerstoff und Metalle zerlegte und sie für die Oxyde dieser Metalle erklärte. Das aus dem Aetzkali (franz. potasse) abgeschiedene Metall nannte er Potassium, Gilbert schlug dafür den noch gebräuchlichen Namen Kalium vor. Aber nicht nur auf elektrolytischem Wege, auch auf chemischem wurden die Metalle dargestellt: Gay-Lussac und Thénard erhielten Kalium 1808 durch Zersetzung des Kalis mit Eisen in Glühhitze, Curaudau in demselben Jahre bei starkem Erhitzen einer Mischung von Kaliumcarbonat, Kohle und Leinöl; Trommsdorff und Buchholz erhitzen eine Mischung von Kaliumcarbonat, Kohle und Eisen, Brunner ersetzte die Mischung von Kaliumcarbonat und Kohle durch die beim Glühen des Weinsteins entstehende Kohle, und ausser ihm verbesserten Wöhler, Donny und Mareska die Darstellung des inzwischen immer mehr, namentlich zur Zersetzung vieler chemischer Verbindungen verwendet werdenden Metalles.

Seiner leichten Oxydirbarkeit wegen kann Kalium nicht frei in der Natur vorkommen, aber mehrere seiner Verbindungen sind sehr verbreitet. Als Silicat ist es im Leucit, Orthoklas (I. 671), in den meisten feldspathhaltigen Gesteinen, wie Granit, Gneiss, Glimmer enthalten; verwittern diese an der Luft, so bleiben Aluminiumsilicate zurück, ihr Kalium aber wird grösstentheils als Carbonat gelöst in andere Kaliumsalze verwandelt, die sämmtlich vom Boden aufgenommen und gebunden werden und seine Fruchtbarkeit wesentlich bedingen. Die über dem Steinsalzlager in Stassfurt lagernden Abraumsalze, welche durch eine Salz-Thondecke vor einsickerndem Wasser geschützt sind, enthalten in ihrer oberen 30 m mächtigen Schicht mehrere Kaliumsalze: Sylvin,  $\text{KCl}$ ; Carnallit,  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; Arcanit,  $m\text{K}_2\text{SO}_4, n\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Syngenit,  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; Pykromerit,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; Polyhalit,  $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Kainit,  $\text{KMgSO}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Kaliumchlorid findet sich sublimirt neben Natriumchlorid in Vulkanen und Solfataren, gelöst in Quellwässern und Thermen neben Carbonaten und Sulfaten des Calciums und Natriums, in Soolquellen, Flusswasser, doch meist in geringerer Menge als Natriumchlorid, im Meerwasser in wechselnder Menge; im Mittel enthält das Salz des Meerwassers 1.69 Proc. Kaliumchlorid neben 78.32 Proc. Natriumchlorid u. a. S. (Forchhammer).

Dem fast überall mehr oder weniger kaliumhaltigen Boden entziehen die auf demselben wachsenden Pflanzen das Kalium; in ihrem Saft finden sich Kaliumsalze unorganischer und organischer Säuren gelöst, z. B. Weinstein (Kaliumhydrotartrat) im Wein, Kleesalz (Kaliumbioxalat) in den Oxalisarten, und beim Verbrennen derselben bleibt eine Asche, die oft sehr reich an Kaliumsalzen ist. Diese sind vornehmlich Kaliumcarbonat, das beim Verbrennen der Pflanzen aus ihren organisch-sauren Salzen erst entsteht, dann Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, auch Kaliumsulfid, welches beim Verbrennen durch die entstandene Kohle aus Kaliumsulfat entstanden ist. Aus den Pflanzen gelangen Kaliumsalze in den Thierorganismus, in dessen Secreten sich namentlich Kaliumchlorid und -phosphat, allerdings in der Regel in geringerer Menge als Natriumsalze finden, doch in vorwiegender Menge im Wollschweiss, ausschliesslich fast im Muskelsaft auftreten.

Die Darstellung des Kaliums auf galvanischem Wege hat nur geschichtliches Interesse. H. Davy legte ein an der Luft oberflächlich etwas feucht, dadurch für den Strom leitend gewordenes Stück Kaliumhydroxyd auf ein isolirtes Platinblech, das mit dem — Pol einer aus 250 Plattenpaaren bestehenden Säule (I. 108) in Verbindung stand, liess den vom + Pol ausgehenden Platindraht die Oberfläche des Kalistückchens berühren und sah alsbald unter lebhafter Gasentwicklung an der Oberfläche desselben auf dem Platinblech metallisches Kalium in kleinen, glänzenden Kügelchen abscheiden. Zur Zersetzung des Kaliumhydroxyds durch Eisen wird jenes hinten in einen nach vorn etwas geneigten Flintenlauf gebracht, der weissglühend und mit Eisendraht gefüllt ist; das schmelzende Kaliumhydroxyd gelangt zum Theil als Dampf zu dem weissglühenden Draht, das reducirte Kalium aber condensirt sich im vorderen kälteren Theil des Flintenlaufs und geht von da in eine angelegte Vorlage, in der es unter Steinöl gesammelt wird, während Wasserstoffgas entweicht ( $4\text{KOH} + \text{Fe}_3 = \text{FeFeO}_4 + 2\text{K}_2 + 2\text{H}_2$ ) (Gay-Lussac und Thénard).

Jetzt wird Kalium nur durch Zersetzen von Kaliumcarbonat mit Kohle in Glühhitze bei Luftabschluss dargestellt, wobei Kalium überdestillirt und Kohlenoxyd entweicht ( $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2 = \text{K}_2 + 3\text{CO}$ ) (Brunner). Dazu bedarf es einer innigen Mischung des Carbonats mit Kohle. Wenn man sie mechanisch ausführte, würde leicht das Salz in Glühhitze eher schmelzen und sich von der Kohle trennen, bevor noch diese es zersetzt hätte. Besser stellt man sie daher dar, indem man die wässrige Lösung von 12 Th. Kaliumcarbonat mit 5 Th.

feinem und 5 Th. grobem Kohlenpulver mischt, die Mischung trocknet und stark erhitzt; gewöhnlich aber verwendet man Weinsteinkohle, wie man sie durch Glühen von halb weissem, halb rothem Weinstein in einem bedeckten eisernen Tiegel erhält, bis zwischen Deckel und Tiegel brennbare Gase nicht mehr entweichen ( $2 \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{CO}$ ). Weinsteinkohle aus rohem Weinstein ist solcher aus reinem vorzuziehen, weil sie neben Kaliumcarbonat und Kohle auch Calciumcarbonat enthält, das aus im rohen Weinstein vorkommenden Calciumtartrat entstanden, einmal beim Glühen ein Zusammenschmelzen des Salzes vor seiner Zersetzung durch Kohle verhindert, zum andern Kohlendioxydgas entwickelt, welches die Verflüchtigung des reducirten Kaliums beschleunigt und somit seine Vereinigung mit dem gleichzeitig auftretenden Kohlenoxyd zu einer schwarzen, mulmigen Masse beschränkt.

Vor ihrer Zersetzung wird die Weinsteinkohle mit grobem Kohlenpulver gemischt, dann in eine horizontal in einem gut ziehenden Ofen liegende cylinderförmige Retorte, eine schmiedeeiserne Quecksilberflasche, gebracht, in welche ein kurzes Stück Flintenlauf eingeschoben ist. Die Retorte wird geheizt. Wenn an der Luft entzündliche Gase auftreten wird sie mit einer zweikammerigen, kupfernen Vorlage verbunden und nun die Temperatur der Retorte bis zur Weissgluth gesteigert. Der sich bildende Kaliumdampf tritt in die erste Kammer der Vorlage und verdichtet sich hier, das Kalium sammelt sich in Klumpen unter dem am Boden der gekühlten Vorlage befindlichen rectificirten Steinöl, einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen, an, während gleichzeitig auftretende Gase durch dasselbe hindurch in die zweite Kammer der Vorlage gelangen und von hier aus entweichen. Dabei muss zuweilen der Retortenhalß mittelst einer besonderen Vorrichtung von jener schon erwähnten schwarzen, mulmigen Masse befreit werden. Sie besteht hauptsächlich aus Kohlenoxydkalium,  $\text{C}_2\text{O}_2\text{K}_2 = (\text{CO})_2\text{K}_2$ , oder  $\text{C}_n\text{O}_n\text{K}_n$ , ist explosiv, absorbirt im befeuchteten Zustande Sauerstoff aus der Luft, und ist je nachdem sie mit dieser kürzere oder längere Zeit in Berührung war, ein Gemenge von Kaliumsalzen verschiedener Säuren; dabei wird sie grün, roth und gelb. Die roth gewordene Masse enthält carboxylsaureres Kalium,  $\text{K}_4\text{C}_{10}\text{O}_{10}$ , aus dem unter Spaltung durch Wasseraufnahme rhodizonsaures Kalium,  $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_6$ , ohne Wasseraufnahme krokonsaures Kalium,  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ , entsteht (Lereb); letzteres geht beim Einwirken von Chlor oder Salpetersäure unter Sauerstoffaufnahme in das Kaliumsalz der Leukonsäure,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_n$ , über (Will).

Zur Reinigung wird das rohe, gewöhnlich kohlenoxydkaliumhaltige Kalium noch einmal aus einer eisernen Retorte destillirt, aus der es durch ein vorn in einen stumpfen Winkel gebogenes Rohr in das in angelegter Vorlage befindliche Steinöl tropft und darin zu Kugeln erstarrt. Man gewinnt an Kalium etwa 25 bis 30 Proc. der Weinsteinkohle, oder 9 bis 10 Proc. des Weinst eins.

Das Kalium bildet violettgraue Kugeln, wird unter Steinöl in den Handel gebracht, um es vor Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu schützen, ist bei 0° spröde, bei gewöhnlicher Temperatur weich, knetbar, lässt sich schneiden, ist auf frischer Schnittfläche silberweiss, glänzend, läuft aber sogleich wieder durch Oxydation violettgrau an. Sein spec. Gewicht bestimmte Baumhauer zu 0.875 bei 13°. Es schmilzt bei 62.5° (Bunsen); wird es in einer Leuchtgasatmosphäre geschmolzen und halb erkaltet der noch flüssig gebliebene Theil vom fest gewordenen abgegossen, so erscheint dies in quadratischen Octaëdern (Long). In vollkommen trockner Luft oxydirt es sich nicht, wohl aber in feuchter; es entzündet sich beim Erhitzen an der Luft, verbrennt mit violetter Flamme und weissem Rauch zu Kaliumoxyd, ist bei Luftabschluss bei Rothglühhitze flüchtig. Es zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; wird ein Stückchen auf Wasser geworfen, so entzündet es sich unter lebhaftem Rotiren, es verbrennt der entwickelte Wasserstoff, zugleich ein Theil des Kaliums mit violettrother Flamme und zuletzt erfolgt ein explosives Aufzischen, was durch das endliche Lösen des gebildeten und einige Zeit als glühende Kugel herumgeschwommenen Kaliumhydroxyds bedingt wird.

Zu erkennen ist Kalium an seinen physikalischen Eigenschaften, ebenso wie seine Verbindungen an der violetten Färbung, welche sie beim Hineinhalten in eine Flamme dieser erteilen. Doch ist sie bei gleichzeitiger Anwesenheit selbst sehr geringer Mengen von Natriumverbindungen, welche die Flamme gelb färben, nicht wahrzunehmen. In diesem Falle betrachtet man die Flamme durch blaues Kobaltglas, welches die gelben Natriumstrahlen absorbiert, die violette Färbung doch erkennen lässt. Am sichersten führt die Beobachtung des Spectrums der Flamme zur Erkenntniss des Kaliums. Das Spectrum der Kaliumflamme (Bd. I, Spectraltafel 4) ist ein in der Mitte continuirliches, zeigt eine hellrothe Linie  $\alpha$  im äussersten Roth, die mit Fraunhofer's Linie A, eine schwächere rothe Linie, die mit Fraunhofer's Linie B zusammenfällt, und noch eine Linie  $\beta$  im Violett bei 153.

In Lösungen der Kaliumverbindungen wird das Kalium durch folgende Reactionen erkannt: Weinsäure erzeugt in nicht zu verdünnter Lösung, namentlich nach dem Mischen mit einem Glasstab, weisses, krystallinisches Kaliumhydrotartrat, das in starken Säuren und in Alkalien löslich ist; Platinchlorid fällt aus concentrirten Lösungen gleich, aus verdünnteren erst nach Concentration, oder auf Zusatz von Weingeist gelbes, krystallinisches Kaliumplatinchlorid,  $K_2PtCl_6$ , das in verdünnten Säuren unlöslich ist (s. ähnliche Reaction der Ammoniumsalze); Pikrinsäure, in weingeistiger Lösung, scheidet in



Wasser schwer lösliches gelbes Kaliumpikrinat aus. Ueberchlorsäure weisses, in Säuren unlösliches Kaliumperchlorat. Kieselfluorwasserstoffsäure (I. 677) durchscheinendes, oft erst nach dem Absetzen, oder auf Zusatz von Weingeist bemerkbares Kaliumkieselfluorid,  $K_2SiF_6$ .

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliums in Verbindungen wird es in Kaliumsulfat, Kaliumchlorid oder Kaliumplatinchlorid übergeführt; ersteres wird namentlich dargestellt aus Kaliumsalzen mit in der Hitze flüchtigen starken Säuren, Kaliumchlorid aus Kali und Kaliumsalzen mit flüchtigen schwachen Säuren. Kaliumplatinchlorid aus allen Kaliumsalzen, deren Säuren in Weingeist löslich, oder nicht flüchtig sind, ferner bei der so häufig vorkommenden Trennung des Kaliums vom Natrium.

Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumsulfat wird eine abgewogene Menge Salz in einem gewogenen Platintiegel mit etwas concentrirter Schwefelsäure befeuchtet erhitzt, die überschüssige Säure verdampft, das zurückbleibende Kaliumhydrosulfat geglüht. Zur Umwandlung in Kaliumsulfat muss es in Ammoniumcarbonatdampf geglüht werden: das geschieht, wenn wiederholt ein Stückchen Ammoniumcarbonat darauf gelegt, und jedesmal der mit einem Deckel zu bedeckende Tiegel bis zum Verschwinden des Carbonats geglüht wird. Der erkaltete Tiegel mit Inhalt wird gewogen; sein Gewicht  $\div$  Gewicht des Tiegels = Gewicht des Kaliumsulfats,  $K_2SO_4$ , von dem 100 Th. = 44.83 Th. Kalium entsprechen. — Bei der Bestimmung des Kaliums als Kaliumchlorid wird dieses ebenso mit Salzsäure dargestellt, wie das Sulfat mit Schwefelsäure, auch das Chlorid ebenso wie dieses weiter behandelt; jedoch darf es nicht über dunkle Rothglühhitze erhitzt werden, weil es in höherer Temperatur zu verdampfen beginnt. Gewicht des Tiegels mit Kaliumchlorid  $\div$  Gewicht des Tiegels = Gewicht des Kaliumchlorids,  $KCl$ , von dem 100 Th. = 52.47 Th. Kalium entsprechen. — Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid in Salzen, welche in der Hitze flüchtige Säuren enthalten, wird die wässrige Lösung einer gewogenen Menge derselben mit Salzsäure vermischt zur Trockne verdunstet, das zurückbleibende Chlorid mit wenig Wasser gelöst und zur Lösung eine concentrirte neutrale Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss gesetzt. Die Mischung wird im Wasserbade fast zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 80procentigem Weingeist übergossen, gemischt, und das darin unlösliche Kaliumplatinchlorid auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Hier wird es mit Weingeist ausgewaschen, darnach Filter mit Inhalt bei 130° getrocknet und erkaltet wieder gewogen. Gewicht des Filters mit Inhalt  $\div$  Gewicht des Filters = Gewicht des Kaliumplatinchlorids,  $K_2PtCl_6$ , von dem 100 Th. = 16.03 Th. Kalium entsprechen. Soll das Kalium als Kaliumplatinchlorid in Salzen mit feuerbeständigen Säuren bestimmt werden, so wird ihren concentrirten wässrigen Lösungen etwas Salzsäure, überschüssiges Platinchlorid und nicht wenig 90procentiger Weingeist zugesetzt, das erst nach 24 Stunden vollständig ausgeschiedene Kaliumplatinchlorid abfiltrirt und dieses weiter wie angegeben behandelt.

Verbindungen des Kaliums. Als elektropositivstes Element geht Kalium mit den meisten elektronegativen Elementen direct Verbindungen ein. Es vereinigt sich mit Wasserstoff beim Erhitzen auf 200°, rascher auf 3- bis 400°, 1 Vol. nimmt sein 126 Vol. Wasserstoffgas auf, bildet ein glänzendes, sprödes, an der Luft sich entzündendes Kaliumhydrogenid,  $K_4H_2$  (Troost und Hautefeuille). In Chlor und Bromdampf entzündet es sich oft unter Explosion, verbrennt mit leuchtender Flamme zu

Chlorid resp. Bromid; auch mit Jod vereinigt es sich direct. Nicht nur gewöhnlicher Luft entzieht es Sauerstoff und überzieht sich mit einer Oxydschicht; es entzieht ihn auch anderen Gasen, wie Stickoxydul, Stickoxyd, in Rothglühhitze selbst Kohlendioxyd und -oxyd, ferner dem Wasser, und unter günstigen Verhältnissen, namentlich bei höherer Temperatur, vielen Sauerstoffverbindungen, wie Bortrioxyd, Siliciumdioxyd, gewissen Metalloxyden. In Schwefeldampf verbrennt gelinde erhitztes Kalium unter glänzender Lichtentwicklung. Mit Stickstoff ist es noch nicht direct zu vereinigen gewesen, aber wird es in trockenem Ammoniakgas mässig erhitzt, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Wasserstoff in Kaliumamid,  $\text{NH}_2\text{K}$ , und dieses bei Glühhitze in Kaliumnitrid,  $\text{NK}_3$ , welches sich von selbst an der Luft entzündet und mit rother Flamme unter Entwicklung von Stickstoff zu Kaliumoxyd verbrennt. Wird es mit Phosphor im Wasserstoffgasstrome erhitzt, oder zu unter Steinöl geschmolzenem Phosphor gebracht, so entsteht Phosphorkalium, das sich beim Erhitzen an der Luft entzündet, durch Wasser unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas zersetzt wird. Auch mit Antimon und Arsen vereinigt es sich; mit erwärmtem Quecksilber giebt schon wenig Kalium ein festes Amalgam, das Verwendung findet, wenn Kalium auf organische Verbindungen nicht zu energisch reducirend einwirken soll.

Mit Chlor, Brom, Fluor kommt Kalium nur in einem, mit Jod in zwei Verhältnissen zu Haloidsalzen verbunden vor, mit Cyan bildet es eine Verbindung.

Kaliumchlorid, Kalium chloratum (Chlorkalium, Salzsures Kali, Kali muriaticum, Sal digestivum Sylvii),  $\text{KCl}$ . Ist lange Zeit nicht von Kochsalz unterschieden, früher als Nebenproduct bei der Darstellung von Ammoniumcarbonat aus Potasche und Salmiak gewonnen, später aus Potasche und Salzsäure dargestellt. Von Sylvius de la Boë wurde es im 17. Jahrhundert als Arzneimittel empfohlen, jetzt wird es aber kaum mehr als solches verwendet, dagegen in grösster Menge als Düngesalz und zur Darstellung von Potasche und Salpeter verbraucht, seit es in grossen Mengen aus dem Stassfurter Abraumsalz gewonnen wird. Es findet sich in gewissen Steinsalzlageren als Sylvin, namentlich im Abraumsalz von Stassfurt und Kalusz in Galizien neben noch grösseren Mengen Carnallit,  $\text{KMgCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ , tritt in Salzsoolen, im Meerwasser neben überwiegenden Mengen Kochsalz auf, ist im Thier- und Pflanzenorganismus, daher in den Pflanzenaschen, in der aus ihnen gewonnenen Potasche, reichlich in dem Rückstand, der bei der Verarbeitung der Rübenmelasse auf Weingeist hinterbleibt.

Es bildet sich beim Einwirken von Chlor auf Kalium, beim Lösen von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in Salzsäure ( $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), beim Glühen von Kaliumchlorat unter Sauerstoffentwicklung ( $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ ), beim Reduciren desselben Salzes durch nascirenden Wasserstoff neben Wasser ( $\text{KClO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ). In grösserer Menge wurde es früher als Nebenproduct bei der Reinigung der Potasche (s. diese), bei der Jodgewinnung aus Kelp und Varce (I. 239), ebenso bei der Umwandlung weicher Kaliumseifen durch Natriumchlorid in harte Natriumseifen gewonnen, wobei es in letzterem Falle in der sogenannten Unterlauge blieb. Seit 1864 aber nach Aufschluss des Stassfurter Salzlagers wird es mit Vortheil nur noch fabrikmässig aus dem in seinem Abraumsalz vorkommenden Carnallit an Ort und Stelle dargestellt, und zwar nach folgenden zwei Methoden:

Die ältere, noch jetzt in den meisten Fabriken befolgte Methode gründet sich darauf, dass Carnallit in siedendem Wasser sich in Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid zerlegt, beim Erkalten und Verdampfen der Lösung schwerer lösliches Kaliumchlorid auskrystallisirt und leichter lösliches Magnesiumchlorid gelöst bleibt. Man löst den rohen Carnallit in siedendem Wasser, lässt die Lösung durch Absetzen klären, sammelt das daraus bei 60 bis 70° ausscheidende „Bodensalz“, ein Gemenge von Kochsalz mit wenig Kaliumchlorid; die davon getrennte Lauge scheidet dann weiter beim Stehen etwa 70procentiges Kaliumchlorid aus. Nunmehr verdampft man die davon abgeglichene Mutterlauge in eisernen Pfannen, wobei sich Kochsalz, gemischt mit Kalium-Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid, als „Bühnensalz“ ausscheidet und während des Verdampfens herausgeschafft wird. Ist die Lösung bis 1·32 spec. Gewicht abgedampft, so kommt sie in die Krystallisirgefässe und scheidet hier bei Abkühlung so ziemlich alles darin noch enthaltene Kaliumchlorid als Carnallit aus. Dieser krystallisirte Carnallit wird von der Magnesiumchlorid enthaltenden Mutterlauge getrennt, mit heissem Wasser zersetzt, und nun krystallisirt aus dieser heissen Lösung beim Erkalten 95procentiges Kaliumchlorid heraus. Die Mutterlauge enthält fast nur Magnesiumchlorid, sie wird fortgegossen, oder auf Magnesiumsulfat, auch auf Brom (I. 257) verarbeitet.

Die zweite Methode gründet sich darauf, dass Carnallit und Kaliumchlorid in überschüssiger heisser Magnesiumchloridlauge löslich sind, während sie Kochsalz sehr wenig, Kieserit ( $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) fast gar nicht löst. Man übergiesst das gemahlene Rohsalz unter Umrühren mit heisser Magnesiumchloridlauge, der Carnallit löst

sich, krystallisirt aber beim Erkalten der Lösung nahezu vollständig wieder heraus, die Mutterlauge wird zu neuen Behandlungen wieder verwendet. Der so gewonnene Carnallit, welcher nur sehr wenig Kochsalz und fast gar keine Sulfate enthält, wird in siedendem Wasser gelöst, wobei dann aus der heissen Lösung grobkörniges Kaliumchlorid auskrystallisirt.

Das nach der einen oder der anderen Methode gewonnene Kaliumchlorid wird durch Uebergiessen, sogenanntes Decken mit wenig kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit, durch Ausschleudern in Centrifugen, häufiger durch Austrocknen auf Darren oder in Flammöfen versandtfertig gemacht. Die bei der Zersetzung des rohen Carnallits mit siedendem Wasser ungelöst gebliebenen Rückstände, welche namentlich aus Kieserit und Steinsalz bestehen, werden auf Glaubersalz verarbeitet.

Anders wie die Carnallite werden die 1869 in dem Salzlager von Kalusz in den Ostkarpathen (Galizien) aufgefundenen Sylvine auf Kaliumchlorid verarbeitet. Sie werden mit einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Natrium- und Kaliumchlorid erhitzt. Da Kaliumchlorid in heissem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem, Natriumchlorid in heissem und kaltem fast gleich löslich ist, so nimmt die Lauge beim Erhitzen nur Kaliumchlorid auf, kein Natriumchlorid, und lässt, nachdem sie sich siedend gesättigt hat, beim Erkalten das mehr gelöste Kaliumchlorid allein auskrystallisiren, um dann wieder mit neuen Mengen Rohsylvinen erhitzt denselben Process zu durchlaufen.

Kaliumchlorid bildet wasserhelle, oft säulenförmig verlängerte Würfel von 1.995 spec. Gewicht, schmeckt wie Kochsalz, ist luftbeständig, schmilzt bei  $738^{\circ}$ , verdampft in starker Rothglühhitze. 100 Th. Wasser lösen bei  $0^{\circ} = 28.5$ , bei  $15^{\circ} = 33.4$ , bei  $110^{\circ}$ , dem Siedpunkt einer gesättigten Lösung, 59 Th. Salz.

Zu prüfen ist Kaliumchlorid auf Natriumchlorid, bei dessen Gegenwart das am Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebrachte Salz diese nicht violett, sondern gelb färbt; auf Kaliumsulfat, das sich durch die Abscheidung von weissem Bariumsulfat aus wässriger Lösung des Salzes durch Bariumchlorid zu erkennen giebt; auf Calcium- und Magnesiumchlorid: sie veranlassen das Feuchtwerden des Salzes an der Luft, sowie eine Fällung von Calcium- resp. Magnesiumcarbonat aus der Lösung durch Natriumcarbonat.

Die Menge des im käuflichen Salz enthaltenen Kaliumchlorids wird am genauesten durch Ueberführung desselben in Kaliumplatinchlorid und dessen Gewichtsbestimmung festgestellt (S. 11); doch kann sie, wenn dem Kaliumchlorid nur Natriumchlorid beigemischt ist, auch durch die Bestimmung seines Chlorgehaltes ermittelt werden: Kaliumchlorid enthält 47.53 Proc., Natriumchlorid 60.6 Proc. Chlor, die Differenz im Chlorgehalt beträgt darnach 13.07 Proc. Enthält nun z. B. ein käufliches Kaliumchlorid nach maass- oder gewichtsana-



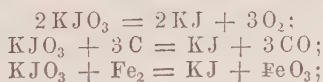
lytischer Bestimmung (I. 230) 48.25 Proc. Chlor. also  $48.25 \div 47.53 = 0.72$  Proc. mehr wie reines Kaliumchlorid, so enthält es nach der Gleichung

$$13.07 : 100 = 0.72 : 5.5$$

5.5 Proc. Natriumchlorid und demnach 94.5 Proc. Kaliumchlorid.

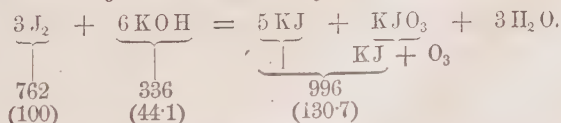
Kaliumjodid, Kalium jodatum (Jodkalium, jodwasserstoffsäures Kali, Kali hydrojodicum), KJ. Dies in der Medicin häufig als Heilmittel namentlich bei serophulösen und syphilitischen Krankheiten angewandte Salz, das in grosser Menge auch in der Photographie Verwendung findet, ist 1821 von dem Genfer Arzt Coindet in den Arzneischatz als Mittel gegen Kropf aufgenommen worden. Es findet sich neben Magnesium- und Natriumjodid im Meerwasser, in Seepflanzen, demnach in deren Aschen, dem Kelp und Varce (I. 238), und, wenn auch immer nur in geringer Menge und neben anderen Jodiden, in gewissen Mineralwässern (I. 234).

Kalium und Jod verbinden sich mit einander beim Erhitzen unter Verpuffung und Feuererscheinung; ausserdem entsteht Kaliumjodid beim Neutralisiren von Jodwasserstoffsäure mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat, beim Lösen von Jod in Kalilauge neben Kaliumjodat (H. Davy), oder in Kaliumhydro-sulfidlösung unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid und Schwefelabscheidung ( $J_2 + 2KHS = 2KJ + H_2S + S$ ) (Taddei und Brandes), ferner bei der Reduction von Kaliumjodat durch nascirenden Wasserstoff, durch mässiges Glühen für sich oder nach Zusatz von Kohle, allmählig auch bei längerem Kochen seiner wässrigen Lösung mit Eisen- oder Zinkspänen, oder beim Eintauchen einer Kupfer- und einer Eisenplatte in seine concentrirte Lösung, wenn beide ausserhalb der letzteren mittelst Drahts zu einem galvanischen Element verbunden sind (Pellagri):



ferner entsteht es bei der Zersetzung gewisser Metalljodide, z. B. des Eisen-, Zink-, Barium-, Calciumjodids mit Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat oder -sulfat.

In Fabriken wird Kaliumjodid hauptsächlich durch Auflösen von Jod in Kalilauge, und Umsetzung des gleichzeitig entstehenden Kaliumjodats in Kaliumjodid dargestellt:



Die dazu nothwendige Kalilauge muss rein, namentlich frei von Kaliumchlorid sein, weil dies sich aus dem entstehenden

Kaliumjodid durch Umkrystallisiren nicht entfernen lässt. Am besten wird sie aus Kaliumhydrocarbonat dargestellt, das leichter als Kaliumcarbonat rein zu erhalten ist; es wird durch Erhitzen in einem eisernen Kessel unter Umrühren bis zum Aufhören des erst eintretenden Verknisterns in Kaliumcarbonat verwandelt und dieses wie bei Kalilauge angegeben in Kaliumhydroxydlösung von etwa 1·2 spec. Gewicht übergeführt. Man ermittelt nach dem specifischen Gewicht der Lauge ihren Gehalt an Kaliumhydroxyd, erwärmt sie mässig in einer Porcellanschale, trägt nach und nach unter Umrühren für je 44 Th. gelöstes Kaliumhydroxyd 100 Th., oder so viel zerriebenes Jod ein, bis es in kleinem Ueberschuss vorhanden ist, die Lösung schwach gelbblich-braun gefärbt erscheint, und lässt sie dann ziemlich weit eindampfen. Anfangs löst sich das Jod schnell, zu Ende langsamer; schon bei mässiger Concentration der Lösung scheidet sich ein Theil des gebildeten Kaliumjodats als weisses, körnig-krystallinisches Pulver aus, weil es schwerer als Kaliumjodid in Wasser löslich ist. Es könnte von der Lösung getrennt und für sich in Jodid verwandelt werden; allein da sie doch nicht ganz frei von Jodat ist, so ist es einfacher es nicht von der Lösung zu trennen, diese vielmehr mit etwa  $\frac{1}{20}$  Th. des angewandten Jods gereinigter Knochenkohle (I. 702) vermischt unter Umrühren zur Trockne zu verdunsten und den Rückstand in einem bedeckten eisernen Tiegel in Kohlenfeuer bis zum schwachen Glühen zu erhitzen. Die Kohle reducirt das Kaliumjodat unter Kohlenoxydentwicklung zu Kaliumjodid. Man zieht den erkalteten Inhalt des Tiegels mit Wasser aus und verdampft den filtrirten Auszug in einer Porcellanschale zur Krystallisation.

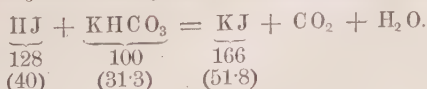
Früher wurde das Gemenge von Jodid und Jodat für sich allein geglüht, wobei zwar aus dem Jodat unter Sauerstoffabgabe Jodid entsteht, leicht aber auch von letzterem etwas verdampft, also verloren geht, ferner nach Pettersson etwas Jodid wieder Jodat werden kann und das Jodid beim Schmelzen etwas Jod verliert. Solcher Verlust findet bei der von Freundt zuerst empfohlenen Reduction mit Kohle nicht statt, da sie schon bei mässiger Hitze erfolgt. Statt direct Kohle anzuwenden, kann man auch der concentrirten Lauge  $\frac{1}{10}$  Th. vom Gewicht des angewandten Jods Stärkmehl zusetzen, die Mischung zur Trockne verdunsten, den Rückstand portionsweise in einen Tiegel tragen und schwach glühen, wobei reducirend wirkende Kohle entsteht. Dagegen ist eine von Turner angegebene Reduction des Jodats durch Einleiten von Wasserstoffsulfidgas in die Salzlösung nicht zu empfehlen, obgleich das Jodat unter Schwefelabscheidung reducirt wird ( $\text{KJO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{KJ} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}_3$ ); denn es

entsteht dabei, wie schon von H. Rose angegeben ist, leicht etwas Schwefelsäure, welche aus Jodid und Jodat ein Sulfat bildet, das wieder vom Kaliumjodid getrennt werden müsste. Auch würde durch Wasserstoffsulfidgas in einer nicht selten vorkommenden alkalisch reagirenden Salzlösung Kaliumhydro-sulfid entstehen, dies verwandelte sich beim Verdampfen der Lösung in Kaliumthiosulfat, welches dem Kaliumjodid beigemengt bliebe. Eine von G. Pellagri angegebene, von P. Chiappe und O. Malesci empfohlene Reduction des Kaliumjodats durch Erwärmen der Salzlösung mit Zink- oder Eisenspänen ist zu verwerfen, weil die Reduction selbst bei alkalischer Reaction der Lösung und mehrtägigem Kochen der Mischung nur theilweis und langsam erfolgt.

Für die Krystallisation des Kaliumjodids aus seiner Lösung ist zu berücksichtigen, dass sie wohl selten neutral, in der Regel wegen geringen Ueberschusses von Kaliumhydroxyd alkalisch reagiren wird, daher die verschiedenen Krystallisationen gesondert gesammelt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen werden müssen, bis das Waschwasser neutral reagirt. Grosse Krystalle lassen sich nur aus einer grossen Menge langsam erkaltender Lauge erhalten; wird sie stark eingedampft und recht langsam abgekühlt, so werden die Krystalle in der Regel fest und porcellanartig weiss, ebenso wenn sie aus noch warmer concentrirter Lauge ausscheiden; wird sie dagegen minder concentrirt, so werden die Krystalle weniger fest und durchscheinend weiss. Um aus den alkalisch reagirenden Mutterlaugen alles Kaliumjodid zu gewinnen, neutralisirt man sie vor dem Concentriren entweder mit hineingeleitetem Wasserstoffjodidgas, das am einfachsten nach Millon's Methode (I. 249) erhalten wird, oder neutralisirt sie ganz genau mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft zur Trockne, übergiesst den zerriebenen Salzrückstand mit seinem 6fachen Gewicht 85procentigem Weingeist, schüttelt die Mischung öfter, filtrirt darauf die Kaliumjodidlösung vom ungelöst gebliebenen Kaliumsulfat ab und verdampft sie zur Krystallisation.

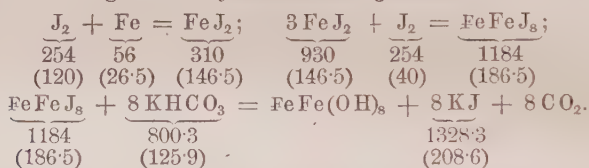
Zur Darstellung von Kaliumjodid ist das rein, namentlich chlorfrei im Handel vorkommende Kaliumhydrocarbonat auch direct zu verwenden:

1) Es wird Jodwasserstoffsäure mit Kaliumhydrocarbonat neutralisirt, die unter Kohlendioxydentwicklung entstandene Kaliumjodidlösung zur Krystallisation gebracht:



In 100 Th. Jodwasserstoffsäure, welche nach M. Pettenkofer's Angaben dargestellt (I. 250) bei 1·4 spec. Gew. 40 Th. Wasserstoffjodid enthalten, werden unter Erhitzen 31·3 Th. Kaliumhydrocarbonat portionsweise eingetragen, die Mischung wird jedenfalls genau neutralisirt und dann zur Krystallisation abgedampft. Sollte sie durch etwas Jod gelblich gefärbt sein, wie es bei Anwendung von jodhaltiger Säure der Fall sein kann, so muss sie vor ihrer Concentration mit so viel Wasserstoffsulfidgas behandelt werden, als zu ihrer Entfärbung nothwendig ist ( $J_2 + H_2S = 2HJ + S$ ), dann ist sie aber auch vor der Concentration zu filtriren.

2) Es wird aus Jod und Eisen eine Eisenjodürjodidlösung dargestellt, aus ihr durch Kaliumhydrocarbonat Eisenhydroxyduloxyd gefällt, dieses abfiltrirt und die filtrirte Kaliumjodidlösung zur Krystallisation gebracht:



In eine Porcellanschale werden 750 cbem Wasser und 40 g Eisenfeilspäne gebracht, dazu nach und nach 120 g Jod eingetragen, das Ganze wird im Wasserbade gelinde erwärmt bis zur grünlichen Färbung der Lösung; dann wird diese vom ungelöst gebliebenen Eisen abfiltrirt. In der erhaltenen Eisenjodürlösung werden noch 40 g fein geriebenes Jod aufgelöst, die erhaltene Eisenjodürjodidlösung aber wird zu einer siedenden Lösung von 130 g Kaliumhydrocarbonat in 450 cbem Wasser gegossen und die schwach alkalisch reagirende Mischung, ohne sie zu filtriren, in einer Porcellanschale unter Umrühren zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser übergossen, das ungelöst gebliebene Eisenhydroxyduloxyd auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, die filtrirte Lösung aber mit dem Waschwasser vereinigt wieder in einer Porcellanschale ganz zur Trockne gebracht und der Rückstand abermals in 6 bis 8 Th. Wasser gelöst. Diese filtrirte Lösung wird zur Krystallisation verdampft; die nach ihrem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von Kaliumjodid aber werden auf einem Trichter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und bei mässiger Temperatur getrocknet. Die alkalische Reaction der Mutterlauge ist durch ein wenig Jodwasserstoffsäure zu beseitigen.

Das ist im Wesentlichen eine von Baup angegebene Methode, nach welcher mit Kaliumcarbonat aus Eisenjodür basisches Eisen-



oxydulcarbonat und Kaliumjodid gebildet werden sollten. Allein Kaliumhydrocarbonat statt des Carbonats zu verwenden ist seiner grösseren Reinheit wegen zu empfehlen, und Eisenjodürjodid zu bilden, wie es Fredeking zuerst vorschlug, ist vorzuziehen, da bei seiner Zersetzung mit Kaliumcarbonat ein Eisenhydroxyduloxyd entsteht, das körnig-krystallinisch und compacter ist, in Folge dessen sich rascher zu Boden senkt und mit weniger Wasser auswaschen lässt, als das sehr voluminöse basische Eisenoxydulcarbonat, zumal wenn nach Fredeking's Vorschlage Niederschlag und Lösung zusammen zur Trockne verdampft worden sind. Glühen darf man jedoch das eingetrocknete Gemisch von Kaliumjodid und Eisenhydroxyduloxyd nicht, wie Dietz empfohlen hat, weil dabei nicht unmerklich Kaliumjodid verdampft. Beim Auslaugen des Salzurückstandes mit Wasser bleibt das Eisenhydroxyduloxyd ungelöst. Gleichwohl ist der wässrige Auszug, zuweilen selbst bei alkalischer Reaction, nicht ganz eisenfrei, auch nach dem Verdampfen desselben zur Trockne kann die wässrige Lösung des Rückstandes noch Eisen enthalten. Ist das der Fall, so muss der Auszug zur Trockne verdampft, das zurückgebliebene Salz in einem bedeckten Porcellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt und die erkaltete Schmelze mit kaltem Wasser übergossen werden, wobei jede Spur Eisenoxyd ungelöst bleibt; die filtrirte Lösung aber giebt beim Verdampfen und Erkalten reine Kaliumjodidkrystalle.

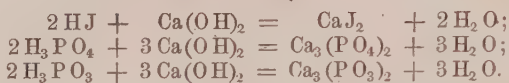
Anstatt des Eisenjodürjodids kann Zinkjodid verwendet werden, dessen wässrige Lösung durch directe Vereinigung von fein vertheiltem Zink mit Jod unter Wasser entsteht, in Siedhitze durch Kaliumhydrocarbonat unter Ausscheidung von basischem Zinkcarbonat zersetzt wird ( $3 \text{ZnJ}_2 + 6 \text{KHCO}_3 = 6 \text{KJ} + \text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2\text{O} + 5 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Ebenso sind Calciumjodid oder Bariumjodid zu verwenden, zu deren Zersetzung statt des Kaliumhydrocarbonats auch das leicht rein zu erhaltene Kaliumsulfat dienen kann.

1) Zur Gewinnung von Calciumjodidlösung wird eine Eisenjodürjodidlösung (s. oben) mit Kalkmilch in geringem Ueberschuss versetzt, die vom gefällten Eisenhydroxyduloxyd abfiltrirte Calciumjodidlösung siedend heiss durch Einleiten von Kohlendioxydgas von Kalk befreit und vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat abfiltrirt (O. Hesse):

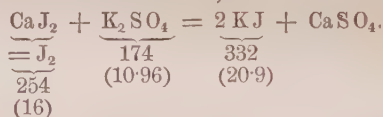


Oder eine nach M. Pettenkofer (I. 250) aus 16 Th. Jod dargestellte Jodwasserstoffsäure wird, sobald sie entfärbt und vom ungelöst gebliebenen Phosphor abgegossen ist, also noch Phosphorsäure und phosphorige Säure enthält, mit einer aus

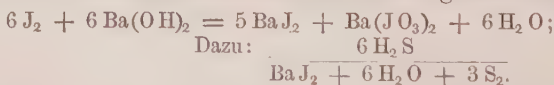
9 bis 10 Th. Kalk bereiteten Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, das niedergefallene Calciumphosphat und -phosphit abfiltrirt und diese werden mit Wasser ausgewaschen:



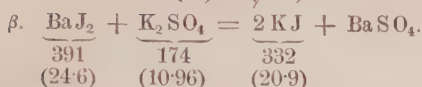
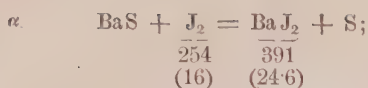
Zu einer aus 16 Th. Jod gewonnenen Calciumjodidlösung wird eine Lösung von 10·8 Th. Kaliumsulfat in 60 Th. heissem Wasser gesetzt, das nach 6 Stunden ausgeschiedene Calciumsulfat abfiltrirt, dieses etwas mit heissem Wasser ausgewaschen, abfiltrirt, das Filtrat auf etwa 40 Th. abgedampft und zu diesem so viel Kaliumhydrocarbonat gesetzt, dass die Mischung schwach alkalisch ist. Die filtrirte Lösung wird zur Krystallisation verdunstet; man erhält ebenso viel gut krystallisirtes Kaliumjodid als Jod angewandt war und den Rest als reines pulverförmiges Salz (Liebig, M. Pettenkofer):



2) Zur Gewinnung von Bariumjodidlösung wird Jod in einer erhitzten wässrigen Lösung von Bariumhydroxyd aufgelöst, bis die Lösung gelblich wird und bleibt; es entstehen Bariumjodid und Bariumjodat. Zur Umwandlung des letzteren in Bariumjodid wird Wasserstoffsulfidgas in die Lösung geleitet und sie hinterher vom Schwefel abfiltrirt (s. Kern). Man muss so lange Wasserstoffsulfidgas einleiten, bis die Lösung von Jodat frei ist, eine Probe mit Salzsäure versetzt nicht mehr gefärbt erscheint:



Oder es wird aus 24 Th. Schwerspath Bariumsulfid dargestellt (s. Barium), dies zerrieben portionsweise so lange zu 16 Th. zerriebenem Jod gesetzt, welches sich in einer Porcellanschale mit 72 bis 84 Th. Wasser übergossen befindet, bis die anfangs sich durch Auflösen von Jod in der entstehenden Bariumjodidlösung braun färbende Lösung vollkommen farblos wird, und auch beim Umrühren bleibt. Dann werden nach und nach 11 Th. gepulvertes Kaliumsulfat dazu gesetzt; die Mischung wird  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht, darauf filtrirt, das ausgeschiedene und zu einer neuen Darstellung von Bariumsulfid zu brauchende Bariumsulfat mit Wasser ausgewaschen, Filtrat mit Waschwasser zusammen zur Krystallisation verdampft (Mohr):



Statt des Kaliumsulfats lässt sich auch Kaliumcarbonat und Kaliumhydrocarbonat zur Zersetzung des Calcium- resp. Bariumjodids verwenden, die von den niedergefallenen Carbonaten abfiltrirte Lösung enthält Kaliumjodid. Doch ist Kaliumsulfat seiner Reinheit wegen wenigstens dem Kaliumcarbonat vorzuziehen.

Kaliumjodid erscheint in weissen Würfeln, die aus heisser concentrirter, namentlich schwach alkalischer Lösung ausgeschieden porcellanartig, aus langsam erkaltender und weniger concentrirter Lösung gewonnen durchscheinend sind, scharf salzig, hinterher bitter schmecken, nur im feuchten Zustande schwach jodähnlich riechen, auch in feuchter Luft zerfließen. Sie haben 2.97 spec. Gew. (Baignet), schmelzen bei 639° (Carnelley), die Schmelze erstarrt beim Erkalten krystallinisch porcellanartig. Bei mässiger Rothgluth, namentlich bei Luftzutritt, verdampft das Jodid, bei langem Schmelzen verliert es etwas Jod, der Schmelzrückstand enthält Jodat, reagirt auch alkalisch. Nach Pettersson soll aus dem Jodid schon bei 230 bis 250° etwas Jodat entstehen.

Wasser löst Kaliumjodid leicht: 100 Th. Kaliumjodid lösen sich in

|      |     |        |     |       |
|------|-----|--------|-----|-------|
| 78.7 | Th. | Wasser | von | 0°    |
| 73.5 | "   | "      | "   | 12.5° |
| 70.9 | "   | "      | "   | 16°   |
| 70.4 | "   | "      | "   | 17.5° |
| 70.0 | "   | "      | "   | 18°   |
| 45.0 | "   | "      | "   | 120°. |

Beim Lösen erfolgt starke Abkühlung; werden 120 Th. Jodid in 100 Th. Wasser bei 10.8° gelöst, so sinkt die Temperatur der Lösung auf — 11.7°, also um 22.5° (Rüdorff). Das specifische Gewicht der wässrigen Kaliumjodidlösung ist nach Kramers bei 19.5°:

|                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| bei Proc. KJ:  | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 40    | 45    | 50    |
| Spec. Gewicht: | 1.038 | 1.078 | 1.120 | 1.166 | 1.218 | 1.271 | 1.331 | 1.396 | 1.469 | 1.546 |

Die wässrige Lösung reagirt neutral, sie darf nach der Pharm. germ. kaum alkalisch reagiren; ihr Siedpunkt steigt mit ihrem Salzgehalt und beträgt von einer siedend gesättigten Lösung 120°. Im directen Sonnenlicht wird sie unter Jodabscheidung gelb (Vidan), wobei nach Battandier gleichzeitig das Kohlendioxyd,

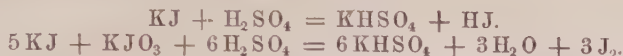
nach O. Loew der Sauerstoff der Luft mitwirken soll. Es lässt sich in der Lösung eines Moleküls Kaliumjodid (166 Th.) in 332 Th. Wasser noch 1 Mol. Jod (254 Th.), also doppelt so viel als sie schon enthält, ohne bedeutende Temperaturänderung auflösen. Die schwarzbraune Lösung verliert beim Stehen an der Luft, noch mehr beim Erhitzen, Jod; aber dennoch ist das Jod darin nicht mechanisch gelöst, sondern mit Kaliumjodid chemisch verbunden zu Kaliumtrijodid,  $KJ_3$ , das Johnson aus der Lösung bei langsamem Verdampfen neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke in langen, glänzenden, dunkelblauen Prismen erhielt. Wird die schwarzbraune Lösung aber mit wenig Wasser versetzt, so scheidet sie 1 Atom Jod (127 Th.), also die Hälfte des gelösten aus, und die darüber stehende Lösung enthält wohl Kaliumbijodid,  $KJ_2$ . Auch mehrere Metalljodide lösen sich in wässriger Kaliumjodidlösung unter Bildung von Doppelsalzen, Quecksilberjodid löst sich darin als Quecksilberkaliumjodid,  $HgK_2J_4$ .

In Weingeist ist Kaliumjodid weniger löslich als in Wasser, 1 Th. löst sich in 5·5 Th. 85procentigem, in 12 Th. 92procentigem, in 40 Th. absolutem Weingeist; reichlich löst es sich in heissem Glycerin.

Die Zersetzungen des Kaliumjodids für sich oder in Lösung durch Chlor, Braunstein und Schwefelsäure sind bei Jod erwähnt (I. 236), ebenso seine Zersetzung mit Stickstoffdioxyd, salpetriger Säure, concentrirter Schwefelsäure, mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid, oder Kaliumbichromat (I. 237); bei allen diesen Zersetzungen wird das Jod des Salzes frei. Noch bei anderen Processen wird daraus Jod abgeschieden, so z. B. beim Einwirken von Brom und Bromwasser, beim Zusammenreiben mit Ammoniumnitrat, oder käuflicher Borsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt, beim Sieden seiner concentrirten Lösung mit diesen Verbindungen, beim Erhitzen mit vielen andern Ammoniumsalzen, auch mit Natrium- und Kaliumsalzen unter Luftzutritt; beim Erhitzen mit Braunstein wird das Jod vollständig ausgetrieben (Ubal dini). Verdünnte Mineralsäuren, organische Säuren, auch Kohlendioxyd rufen für sich allein in einer wässrigen Kaliumjodidlösung entweder keine Veränderung hervor, oder bilden mit dem Jodid ein neues Salz unter Freiwerden von Wasserstoffjodid; aber sie machen darin sogleich Jod frei, wenn die Lösung neben Jodid auch nur eine Spur Jodat enthält, weil die aus beiden Salzen frei gemachten Säuren sogleich mit einander sich zersetzen: Verdünnte Schwefelsäure giebt mit Kaliumjodid in verdünnter wässriger Lösung Kaliumhydrosulfat und Wasserstoffjodid, die Mischung bleibt farblos; ist aber Kalium-



jodat gleichzeitig in der Lösung, so macht sie Jod frei, die Mischung wird braunroth gefärbt (I. 238):



Durch Kaliumpermanganat wird Kaliumjodid selbst bei grosser Verdünnung seiner Lösung, namentlich rasch beim Erwärmen derselben in Kaliumjodat übergeführt, gleichzeitig entstehen Kaliumhydroxyd und ausscheidendes Mangansuperoxyd, die Permanganatlösung wird entfärbt (s. unten).

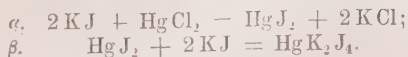
Im thierischen Organismus wird nach Biltz das Kaliumjodid durch Kohlendioxyd und Ozon der Gewebe zersetzt, es wird Jod dadurch frei gemacht, welches Eiweisskörper angreift.

Zu erkennen ist Kaliumjodid an seinem Verhalten gegen die Reagentien, welche einerseits Wasserstoffjodid (I. 252), andererseits Kalium (S. 10) erkennen lassen; doch ist zu berücksichtigen, dass Palladiumchlorür nur aus sehr verdünnter Lösung schwarzes, langsam niederfallendes Palladiumjodür ausscheiden kann, weil dies in concentrirter Kaliumjodidlösung löslich ist, dass Bleiacetat im Ueberschuss zur Lösung gesetzt werden muss, weil in unzersetztem Kaliumjodid das entstehende Bleijodid sich lösen würde, dass ferner Platinchlorid erst dann zur Kaliumjodidlösung gesetzt werden muss, wenn sie mit Chlorwasser oder viel Salzsäure vermischt und längere Zeit erhitzt, dabei in Kaliumchloridlösung verwandelt worden ist, weil das Reagens direct aus Kaliumjodidlösung schwarzes Platinjodür und Jod fällt, die Mischung in Folge dessen dunkelbraun sich färbt ( $4\text{KJ} + \text{PtCl}_4 = 4\text{KCl} + \text{PtJ}_2 + \text{J}_2$ ). Kupfersulfat fällt aus Kaliumjodidlösung weisses Kupferjodür, das durch gleichzeitig frei werdendes Jod braun gefärbt wird ( $4\text{KJ} + 2\text{CuSO}_4 = \text{CuJ}_2 + \text{J}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ ); wird aber das Kupfersulfat zugleich mit einem Reduktionsmittel, mit Schwefeldioxyd oder Eisenvitriol, zugesetzt, so entsteht nur Kupferjodür, aber kein Jod ( $2\text{KJ} + 2\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuJ}_2 + 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Lassaigue). Quecksilberchlorid fällt aus Kaliumjodidlösung rothes Quecksilberjodid, das in überschüssigem Kaliumjodid löslich ist.

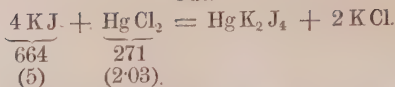
Um die Menge des Kaliumjodids im käuflichen Salz gewichtsanalytisch zu bestimmen, wird 1 g desselben in 10 Th. 10procentigem Salmiakgeist gelöst, dazu eine Lösung von nicht unter 1.1 g Silbernitrat in 20 Th. Wasser gesetzt, die Mischung durchgerührt; es scheidet sich dabei nur Silberjodid aus, auch aus chlor- und bromhaltigem Kaliumjodid, weil Silberchlorid und -bromid im Salmiakgeist löslich sind, Silberjodid darin fast unlöslich ist. Letzteres wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und seine Menge wie bei Jodwasserstoffsäure angegeben (I. 253) bestimmt: 100 Th. Silberjodid = 70.65 Th. Kaliumjodid.

Der Gehalt an Kaliumjodid im käuflichen Salz lässt sich auch massanalytisch nach folgenden Methoden bestimmen:

Methode von Maroseau: Gründet sich darauf, dass Quecksilberchlorid aus Kaliumjodidlösung rothes Quecksilberjodid fällt, dies sich in Kaliumjodidlösung als Doppelsalz löst und aus der Lösung des letzteren Quecksilberchlorid sogleich wieder Quecksilberjodid fällt:

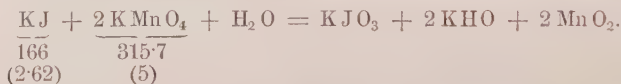


Oder:



Es werden 2·03 g Quecksilberchlorid mit Wasser zu 100 ccm, ebenso 5 g des zu prüfenden Kaliumjodids mit Wasser zu 100 ccm gelöst. Man bringt 10 ccm Kaliumjodidlösung in ein Becherglas, stellt es auf weisses Papier, lässt zur Lösung unter Umrühren aus einer Bürette Quecksilberchloridlösung tropfen; das ausscheidende gelbe, sogleich roth werdende Quecksilberjodid löst sich schnell wieder zu dem erwähnten Doppelsalz auf, so lange noch Kaliumjodid unzersetzt gelöst ist; endlich aber bleibt es ungelöst, dann ist alles Kaliumjodid in Kaliumquecksilberjodid umgewandelt worden und die bis dahin verbrauchten ccm Quecksilberchloridlösung ergeben mit 10 multiplicirt den Procentgehalt des Salzes an Kaliumjodid. Die Mischung erhält etwas zu früh einen rothen Schimmer vom ausgeschiedenen Quecksilberjodid, danach berechnet fällt die Menge des Kaliumjodids etwa 1 bis 2 Procent zu gering aus. Chemisch reines Kaliumjodid ergab nach dieser Methode untersucht 99 Procent Kaliumjodid, mehrere Sorten reinste Handelswaare erwiesen sich 97- bis 99procentig. Man darf daher dem gefundenen Procentgehalt durchschnittlich noch 1 Procent zuzählen. Die Gegenwart von Kaliumchlorid und wenigstens bis 16 Procent Kaliumbromid beeinflusst das Resultat der Bestimmung nicht.

Methode von Reinige: Beruht auf Umwandlung von Kaliumjodid in wässriger Lösung durch Kaliumpermanganat in Kaliumjodat unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Mangansuperoxyd, während Kaliumchlorid, -bromid und -jodat nicht dadurch verändert werden:



Es werden 2·62 g des zu prüfenden Salzes mit Wasser zu 1 l gelöst, von dieser Lösung 100 ccm in einen Glaskolben gebracht, mit Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemacht, gelinde gekocht und während dessen langsam aus einer Ausgussbürette soviel Chamäleonlösung \*) zuge tropft, bis die über dem schnell niedersinkenden Mangansuperoxyd stehende Flüssigkeit auch nach wiederholtem Aufkochen merklich roth gefärbt erscheint, alles Jodid in Jodat umgewandelt worden ist. Ist die Flüssigkeit zu roth, so muss der Ueberschuss von Chamäleonlösung durch Natriumthiosulfatlösung \*\*) zurücktitrirt werden; sie wird aus einer Bürette zur heissen Mischung getropfelt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos ist. Die dazu gebrauchten ccm Natriumthiosulfatlösung werden von den der gebrauchten Chamäleonlösung abgezogen, es bleibt die Menge der letzteren, welche das vorhanden gewesene Kaliumjodid oxydirte. Sind zu 100 ccm obiger Salzlösung bis zur rothen Färbung 100 ccm Chamäleonlösung, darauf bis zu ihrer Entfärbung 3·5 ccm Natriumthiosulfatlösung gesetzt, so sind  $100 - 3\cdot5 = 96\cdot5$  ccm zur Oxydation des Jodids verbraucht; sie entsprechen  $96\cdot5 \times 0\cdot00262 = 0\cdot25283$  g Kalium-

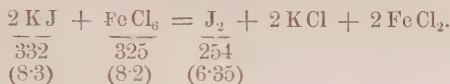
\*) 5 g reinstes Kaliumpermanganat mit Wasser zu 1 l gelöst, 1 ccm = 0·00262 g KJ.

\*\*) Wässrige Natriumthiosulfatlösung, von der 1 ccm = 1 ccm der angewandten Chamäleonlösung nach Zusatz von etwas Kaliumcarbonat in Siedhitze zersetzt, so dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollständig farblos erscheint.

jodid, und da diese in 0.262 g des untersuchten Salzes waren, so enthält es entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Chamäleonlösung 96.5 Proc. Kaliumjodid nach der Gleichung  $0.262 : 0.25283 = 100 : 96.5$ .

Diese Methode giebt genaue Resultate, wenn das zu prüfende Salz keine organische Stoffe enthält, und die nicht zu stark alkalische Mischung vor Beurtheilung ihrer Färbung oder Entfärbung nach jedesmaligem Aufkochen von der Flamme entfernt wird, damit der entstandene Niederschlag sich absetzen, die Flüssigkeit sich klären kann.

Der Kaliumjodidgehalt eines käuflichen Salzes ist auch durch massanalytische Bestimmung des daraus zu entwickelnden Jods zu ermitteln. Man entwickelt das Jod nach Hempel's Methode, welche auf Zersetzung des Kaliumjodids mit Eisenchlorid unter Bildung von Jod, Kaliumchlorid und Eisenchlorür beruht und auch bei Gegenwart von Kaliumchlorid genaue Resultate giebt (I. 237):



Es werden 8.3 g Salz in Wasser zu 0.5 l gelöst, 100 cbcm dieser Lösung, 1.66 g Salz, in einem Glaskolben mit etwa 5 cbcm officineller Eisenchloridlösung gemischt, der Kolben mit einem Kork verschlossen, durch den der kurze Schenkel einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre steckt, während ihr langer Schenkel in der Nähe des Knies zu einer Kugel erweitert ist und mit seinem Ende etwas unter die Oberfläche von 20 bis 25 cbcm 10procentiger Kaliumjodidlösung taucht, welche sich in einem Glaszylinder befindet. Der Glaskolben wird erhitzt, bis alles freiwerdende Jod überdestillirt ist, sich in der Kaliumjodidlösung mit brauner Farbe gelöst hat. In dieser Lösung wird dann mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung\*) und Stärkmehlkleister die Menge des Jods bestimmt (I. 245), und darnach die Menge des Kaliumjodids berechnet. Sind zum Lösen des freigemachten Jods 94 cbcm Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so entsprechen sie  $94 \times 0.0166 = 1.5604$  g Kaliumjodid, und da diese in 1.66 g Salz enthalten waren, so enthält es entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Natriumthiosulfatlösung 94 Proc. Kaliumjodid nach der Gleichung  $1.66 : 1.5604 = 100 : 94$ .

Die Reinheit des Kaliumjodids ergibt sich schon aus vorstehenden Bestimmungen, aber auch aus seiner äusseren Beschaffenheit, aus dem Schmelzen desselben beim Erhitzen zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, aus seiner Löslichkeit in 12 Th. 92procentigem Weingeist; bei erheblicheren Mengen von Kaliumchlorid, -bromid, -jodat und -sulfat giebt es namentlich keine klare weingeistige Lösung. Soll die Art der Verunreinigungen festgestellt werden, so ist es zu prüfen: Auf Kaliumchlorid und Kaliumbromid: Wird die Lösung von 1 Th. Salz, in 10 Th. 10procentigem Salmiakgeist mit einer Lösung von 1.1 Th. Silbernitrat in 20 Th. versetzt, die Mischung durchgeschüttelt, filtrirt und das Filtrat mit 8 Th. officineller 30procentiger Salpetersäure übersättigt, so trübt sich die Mischung von ausscheidendem Silberchlorid oder -bromid, wenn das Kaliumjodid nach Biltz mehr als  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Proc. Kaliumchlorid, oder  $\frac{1}{2}$  Proc. Kaliumchlorid und -bromid enthält; die Prüfung beruht darauf, dass Silberjodid fast unlöslich, Silberchlorid und -bromid löslich in Salmiakgeist, unlöslich in verdünnter Salpetersäure sind. Genauer ist es, wenn 1 Th. einer fünfprocentigen wässrigen Lösung des Kaliumjodids mit 1 Th.

\*) 24.8 g krystallisiertes Natriumthiosulfat mit Wasser zu 1 l. lösen; 1 cbcm = 0.0127 g Jod, = 0.0166 g KJ.

einer ebenfalls fünfprocentigen Silbernitratlösung vermischt, das ausgeschiedene Silberjodid abfiltrirt, das Filtrat dann mit 0.1 Th. derselben Silbernitratlösung ganz ausgefällt, mit Salmiakgeist versetzt, die Mischung filtrirt und das Filtrat wie angegeben mit Salpetersäure übersättigt wird. Diese Prüfung beruht darauf, dass aus einer gemischten Lösung von Jodiden, Chloriden und Bromiden Silbernitrat zuerst Silberjodid, später Silberchlorid und -bromid fällt, demnach durch die angegebene Menge Silbernitrat, welche zur vollständigen Zersetzung des Kaliumjodids nicht hinreicht, nur Silberjodid, erst auf weiteren Zusatz von Silbernitrat auch Silberchlorid und -bromid fallen und man aus letzterem Niederschlag mit Salmiakgeist einen concentrirteren Auszug gewinnen wird, als aus dem Gesamtsilberniederschlage. Auf Kaliumjodat: Bei seiner Gegenwart wird die wässrige Kaliumjodidlösung mit verdünnter Schwefelsäure vermischt gelblich bis rothbraun gefärbt werden, weil Jod frei wird und sich löst (S. 41); letzteres kann der Lösung durch Ausschütteln mit einigen Tropfen Chloroform entzogen werden, welche sich mehr oder weniger violettroth färben, auch durch Stärkmehkleister in der Lösung erkannt werden, auf dessen Zusatz sie sich blaviolett färben wird. Nach Biltz tritt noch schwach gelbliche Färbung einer Kaliumjodidlösung (1 : 20) beim Mischen mit verdünnter Schwefelsäure ein, wenn das Salz auch nur  $\frac{1}{100}$  Proc. Jodat enthält; durch Stärkmehkleister wird solche Mischung noch stark violett gefärbt. Auf Kaliumcarbonat: Ist es bis 1 Proc. im Salz enthalten, so wird seine wässrige Lösung durch Kalkwasser von ausscheidendem Calciumcarbonat weiss getrübt; kleinere Mengen verrathen sich noch durch alkalische Reaction seiner wässrigen Lösung, oder der violettblauen Färbung von rothem Lackmuspapier, auf dem das mit Wasser befeuchtete zerriebene Salz einige Zeit gelegen hat. Auf Kaliumsulfat: Dies verursacht noch bei  $\frac{1}{10}$  Proc. eine Trübung in 20 g wässriger Salzlösung (1 : 20), durch 5 bis 6 Tropfen Bariumnitratlösung (1 : 20), es scheidet sich Bariumsulfat aus. Auf Natriumnitrat (das in Stücken dem Kaliumjodid beigemischt gefunden ist): Werden etwa 3 g 10procentige Kaliumjodidlösung mit einigen Tropfen Stärkmehkleister gemischt zu einer lebhaft Wasserstoff entwickelnden Mischung von Zink und verdünnter Salzsäure gesetzt, so wird bei Anwesenheit eines Nitrats durch den nascenten Wasserstoff die durch Salzsäure freigemachte Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt, welche aus Kaliumjodid Jod frei macht (I. 236); dieses bildet mit dem Stärkmehkleister blaues Jodstärkmehl, die Mischung wird in kürzerer oder längerer Zeit rothviolett bis blau gefärbt werden. Doch darf Kaliumjodat nicht auch im Salz sein, weil es sonst schon durch die Salzsäure allein Jod ausscheiden würde; für den Fall wäre aus dem Kaliumjodid erst mit Silbersulfat neben Silberjodid auch Silberjodat zu fällen und die abfiltrirte Lösung am besten mit Eisenoxydsulfat und Schwefelsäure auf Nitrat zu prüfen (I. 474). Auf Natriumsalze: Sie veranlassen gelbe Färbung einer nicht leuchtenden Gasflamme beim Hineinhalten des Salzes, während reines Kaliumsalz sie gleich von vornherein violett färbt. Auf Eisen und Zink: Die wässrige Lösung giebt mit Kaliumferrocyanür bei Anwesenheit von Eisensalz einen blauen, von Zinksalz einen weissen Niederschlag.

Kaliumjodid findet für sich sehr viele Verwendung in der Medicin, ist auch enthalten in dem

Unguentum Kalii jodati, Jodkaliumsalbe. Nach der Pharm. germ. werden 20 Th. Kaliumjodid und 1 Th. Natriumthiosulfat in 15 Th. Wasser gelöst, der Lösung 165 Th. Schweineschmalz zugemischt. Das Thiosulfat wird zugesetzt, damit sich Jod, welches aus dem Jodid in der Mischung mit Schmalz, na-



mentlich unter dem Einfluss der Luft, leicht frei wird und die Salbe gelb färbt, gleich wieder in farbloses Natriumjodid und -tetrathionat verwandeln kann ( $J_2 + 2 Na_2 S_2 O_3 = 2 NaJ + Na_2 S_4 O_6$ ), die Salbe also beim Aufbewahren stets weiss bleibt.

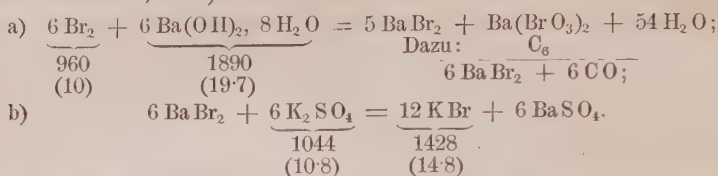
Kaliumbromid, Kalium bromatum (Bromkalium, bromwasserstoffsäures Kali, Kali hydrobromicum), KBr. Es ist zuerst 1826 von Balard dargestellt worden, ist in neuerer Zeit sehr viel gegen Nervenleiden angewendet, bildet sich beim Zusammentreffen von Kalium mit Brom unter Verpuffung und Feuerscheinung und kann in gleicher Weise aus Brom und gewissen Kaliumverbindungen dargestellt werden, wie Kaliumjodid aus Jod, so z. B. durch Lösen von 10 Th. Brom in 21 Th. Kalilauge von 1·33 spec. Gewicht (= 7 Th. KOH), wobei das sehr flüchtige Brom nur allmählig zu der kaum erwärmten Lauge gesetzt werden muss; die Bromid und Bromat enthaltende Lösung wird mit Knochenkohle versetzt zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Zersetzung des Bromats schwach geglüht, und der wässrige Auszug desselben zur Krystallisation gebracht (S. 16). Oder es werden 4 Th. Brom in Eisenbromür übergeführt und die Lösung mit 5 Th. Kaliumhydrocarbonat zersetzt (S. 18), wozu auch das Eisenbromür verwendet werden kann, welches bei der Bromgewinnung erhalten wird (I. 257) und mit 65 bis 70 Proc. Brom in den Handel kommt.

Vorthellhaft lässt sich das Salz aus Calciumbromid mit Kaliumhydrocarbonat oder Kaliumsulfat darstellen. Dazu ist das Calciumsalz aus der nach Topsöe bereiteten Bromwasserstoffsäure zu erhalten (I. 265); sie wird ohne vorhergehendes Destilliren mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, das niederfallende Calciumphosphat abfiltrirt und diese aus 10 Th. Brom gewonnene Calciumbromidlösung mit 10 Th. Kaliumhydrocarbonat, oder 8·7 Th. Kaliumsulfat zersetzt (S. 19).

Die bei diesen Darstellungen stattfindenden Processe sind dieselben, wie sie bei gleicher Darstellung des Kaliumjodids stattfinden.

Auch aus Bariumbromid ist Kaliumbromid zu gewinnen. Man lässt 10 Th. Brom langsam zu 20 Th. krystallisirtem Bariumhydroxyd tropfen, welche sich unter 200 cbcm Wasser befinden, lässt die schwach alkalisch bleibende Masse mit 1 Th. Kohlenpulver oder 1 Th. Stärkmehl zur Trockne verdunsten, den Rückstand eine Stunde mässig glühen, um das entstandene Bromat durch die aus dem Stärkmehl entstandene Kohle in Bromid umzuwandeln, und zieht den Rückstand mit Wasser aus. Dieser Auszug, eine Lösung von Bariumbromid, wird bei alkalischer Reaction mit etwas Bromwasserstoffsäure neutralisirt und

heiss mit einer heiss gesättigten wässrigen Lösung von 10·8 Th. Kaliumsulfat versetzt; das ausscheidende Bariumsulfat wird abfiltrirt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht (s. Flückiger, Pharm. Chemie, 652):



Endlich lässt sich Kaliumbromid direct aus Brom und Kaliumhydrocarbonat gewinnen, wenn man zur Lösung von 50 Th. des letzteren in 250 Th. Wasser 40 Th. Brom in kleinen Portionen setzt, nach dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung etwas Salmiakgeist zur Bindung freien Broms hinzufügt, und die farblose Lösung, welche Bromid und Bromat enthält, wie die Lösung des Broms in Kalilauge weiter behandelt (s. oben).

Kaliumbromid ist dem Kaliumjodid sehr ähnlich, erscheint in weissen, porcellanartigen, noch grösseren Würfeln als letzteres, schmeckt stark salzig, ist geruchlos, luftbeständig, hat 2·69 spec. Gewicht bei 15° (Schröder), schmilzt bei 703° (Carnelley), erstarrt beim Erkalten krystallinisch, verdampft in höherer Temperatur. Es ist in Wasser leicht löslich, nach Kremers löst sich

|               |         |      |      |      |      |      |            |
|---------------|---------|------|------|------|------|------|------------|
| 1 Th. KBr bei | 0°      | 20°  | 40°  | 60°  | 80°  | 100° |            |
|               | in 1·87 | 1·55 | 1·34 | 1·18 | 1·07 | 0·98 | Th. Wasser |

und das specifische Gewicht der Lösungen ist bei 19·5°

|                |       |       |       |       |       |       |       |       |      |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| bei Proc. KBr: | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 40    | 45   |
| Spec. Gewicht: | 1·037 | 1·075 | 1·116 | 1·159 | 1·207 | 1·256 | 1·309 | 1·366 | 1·43 |

Beim Lösen erfolgt starke Abkühlung; die neutral reagirende Lösung löst Brom auf, in der gelbrothen Lösung ist bisher eine bestimmte Verbindung nicht nachzuweisen gewesen. In Weingeist ist Kaliumbromid schwer löslich, 1 Th. bedarf 200 Th. 91procentigen Weingeist bei 17°.

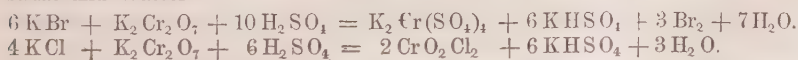
Durch die Einwirkung von Chlor, concentrirter Schwefelsäure, oder Schwefelsäure und Braunstein wird aus Kaliumbromid das Brom abgeschieden (I. 255); auch aus mässig concentrirten Lösungen des Salzes entwickelt concentrirte Schwefelsäure Brom neben Wasserstoffbromid und Schwefeldioxydgas, concentrirte Salpetersäure giebt damit neben Brom rothgelbe Gase, Nitrosylbromid, NOBr, und Nitrosyltribromid, NOBr<sub>3</sub>, verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure verändern die Lösung scheinbar nicht; verdünnte Schwefelsäure aber macht daraus sogleich Brom frei, wenn das Salz auch nur eine Spur von Ka-

liumbromat enthält  $(5 \text{ KBr} + \text{KBrO}_3 + 6 \text{ H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{ Br}_2 + 6 \text{ KHSO}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O})$ .

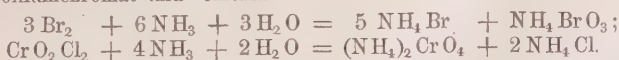
Das sind Uebereinstimmungen im chemischen Verhalten zwischen Kaliumjodid und Kaliumbromid; Verschiedenheiten zeigen sich aber darin, dass aus Kaliumbromidlösung weder durch Stickstoffdioxyd oder salpetrige Säure, noch durch Eisenchlorid selbst in Siedhitze Brom frei wird, beim Erhitzen des Kaliumbromids mit Braunstein sein Brom nur theilweis entweicht und Kaliumbromid durch Kaliumpermanganatlösung nicht oxydirt wird, letztere also nicht durch ersteres entfärbt werden kann.

Zu erkennen ist Kalium bromiddurch alle Reagentien für Wasserstoffbromid (I. 266) und Kalium (S. 10), doch ist zu beachten, dass nur ein Palladiumsauerstoffsalz, wie Palladiumnitrat in einer Kaliumbromidlösung rothbraunes Palladiumbromür ausscheiden kann, dagegen Palladiumchlorür nicht, weil die Chlor- und Bromverbindung des Palladiums mit Alkalichloriden leicht lösliche Verbindungen eingehen, dass ferner durch Platinchlorid in nicht zu geringer Menge zur Kaliumbromidlösung gesetzt gelbes Kaliumplatinchlorid fällt  $(3 \text{ PtCl}_4 + 4 \text{ KBr} = \text{PtBr}_4 + 2 \text{ K}_2\text{PtCl}_6)$ , aber bei einem Ueberschuss von Kaliumbromid rothes Kaliumbromid-Platinchlorid ausscheidet  $(2 \text{ PtCl}_4 + 6 \text{ KBr} = \text{PtBr}_4 + 4 \text{ KCl} + \text{K}_2\text{PtCl}_6\text{Br}_2)$ . Wird auf eine concentrirte Kupfersulfatlösung, welche mit dem zehnfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt ist, etwas Kaliumbromidlösung gegossen, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine schwarze Zone von Kupferbromid  $(\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ KBr} = \text{CuBr}_2 + 2 \text{ KHSO}_4)$ . Quecksilberchlorid fällt nur als gesättigte Lösung aus gesättigter Kaliumbromidlösung weisses Quecksilberbromid, das in 5 Th. siedendem Wasser, in Weingeist, Quecksilberchlorid- und Kaliumbromidlösung löslich ist.

Der Gehalt an Kaliumbromid in einem käuflichen Salz ergibt sich bei seiner Prüfung auf Verunreinigungen. Letztere waren noch vor wenigen Jahren sehr bedeutend, betrugen oft über 12 Proc. des Salzes, bestanden hauptsächlich in Kaliumchlorid, Kaliumcarbonat und Wasser; jetzt aber kann man es fast ganz rein haben. Immerhin ist es zu prüfen: Auf Kaliumchlorid: Seine Nachweisung beruht auf der verschiedenen Zersetzung von Kaliumbromid und Kaliumchlorid beim Erhitzen mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure; ersteres giebt Chromalaun (Chromoxydalkaliumsulfat), Kaliumhydrosulfat, Wasser und Brom, letzteres Chromylchlorid, Kaliumhydrosulfat und Wasser:



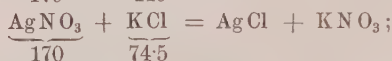
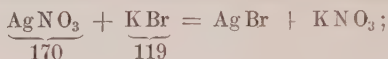
Von den Destillationsproducten löst sich das Brom in Ammoniaklösung farblos als Ammoniumbromid und -bromat, das Chromylchlorid aber mit gelber Farbe als Ammoniumchromat und -chlorid:



Man bringt 5 g zerriebenes und scharf getrocknetes Kaliumbromid mit 6 g reinem, namentlich chlorfreiem, zerriebenem Kaliumbichromat in eine langhalsige tubulirte Retorte, fügt 15 Th. concentrirte reine Schwefelsäure hinzu, erhitzt das Ganze und lässt die auftretenden rothbraunen Dämpfe in einen Glaskolben treten, in dem sich etwas Ammoniaklösung befindet. Ist nach beendeter Destillation die in der Vorlage enthaltene ammoniakalische Lösung

farblos, so enthält sie kein Chromat, das untersuchte Kaliumbromid ist also chlorfrei, ist sie aber gelblich gefärbt, so enthält sie Chromat, und da das nur durch übergegangenes Chromylchlorid hineinkommen konnte, so muss das untersuchte Kaliumbromid chlorhaltig sein. Die Pharm. germ. verlangt diese Prüfung des Kaliumbromids auf Kaliumchlorid auszuführen, die Prüfung ergibt fast immer einen kleinen Gehalt an Kaliumchlorid im käuflichen Bromid.

Die Menge des Kaliumchlorids im käuflichen Kaliumbromid lässt sich nicht in gleicher Weise wie die des Kaliumchlorids im Kaliumjodid bestimmen (S. 25), da nicht nur Silberchlorid, sondern auch Silberbromid in Ammoniak löslich ist. Man befolgt dazu eine maassanalytische Methode, welche darauf beruht, dass 1 Mol. Silbernitrat sowohl mit 1 Mol. Kaliumbromid, als auch mit 1 Mol. Kaliumchlorid Silberbromid resp. Silberchlorid bildet:



dass demnach durch 170 g Silbernitrat 119 g Kaliumbromid, aber nur 74.5 g Kaliumchlorid zersetzt werden. Je mehr Silbernitrat also zur Zersetzung einer bestimmten Menge des zu prüfenden Salzes verwendet werden muss, um so mehr Kaliumchlorid muss es enthalten, allerdings unter der Voraussetzung der Abwesenheit von anderen Salzen und Wasser. Man stellt mit zerriebenem, scharf ausgetrocknetem Salz eine wässrige 2procentige Lösung dar, bringt 10 cbcm derselben (= 0.2 g Salz) in ein Becherglas, verdünnt sie mit 60 bis 80 cbcm Wasser, setzt einige Tropfen wässrige Kaliumchromatlösung zu und lässt nun aus einer in cbcm getheilten Bürette  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung\*) so lange zutropfen, bis das entstehende rothbraune Silberchromat durch gelöstes Kaliumbromid resp. -chlorid nicht mehr in gelblichweisses Silbersalz umgewandelt wird, sondern unzersetzt bleibt und die Mischung eben bleibend schmutzig rothgelb färbt. Die Bestimmung gewinnt an Genauigkeit, wenn man gegen das Ende der Zersetzung statt der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung eine  $\frac{1}{100}$ -Normallösung (1.7 g  $\text{AgNO}_3$  im Liter) anwendet, natürlich die davon verbrauchten cbcm durch 10 dividirt den von der  $\frac{1}{10}$ -Normallösung verbrauchten zuzählt. War das Salz reines Kaliumbromid, so werden bis zu diesem Zeitpunkt 16.8 cbcm Silberlösung verbraucht sein, denn sie enthalten 0.2856 g  $\text{AgNO}_3$ , welche 0.2 g KBr entsprechen nach der Gleichung  $170 : 119 = 0.2856 : 0.2$ . Wäre das Salz reines Kaliumchlorid, so würden zur Ausfällung 26.84 cbcm Silberlösung verbraucht sein, denn sie enthalten 0.45628 g  $\text{AgNO}_3$ , welche 0.2 g KCl entsprechen nach der Gleichung  $170 : 74.5 = 0.45628 : 0.2$ . Die Differenz im Verbrauch an  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung für 0.2 g der beiden Salze wäre also  $26.84 \div 16.80 = 10.04$  cbcm; es muss demnach für je  $\frac{10.04}{100} = 0.1004$  cbcm Silberlösung, welche zur Ausfällung über 16.8 cbcm verbraucht werden, 1 Proc. Kaliumchlorid im Kaliumbromid enthalten sein; 16.9 cbcm Silberlösung = 1 Proc. KCl, 17.0 cbcm = 2 Proc., 17.6 cbcm = 8 Proc. u. s. w.

Zu prüfen ist das Kaliumbromid ferner auf Kaliumbromat: Dies veranlasst eine gelbliche Färbung seiner Lösung in 20 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) beim Sieden, auch eine gleiche Färbung des zerriebenen Salzes

\*) 17 g Silbernitrat mit Wasser zu 1 l gelöst; 1 cbcm = 0.017 g  $\text{AgNO}_3$ , = 0.0119 KBr, = 0.00745 KCl.



beim Zutropfen eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure; blassgelbe Färbung, wenn auch nicht mehr der Geruch nach dem freigewordenen Brom, ist nach Biltz noch bei  $\frac{1}{100}$  Proc. Bromat wahrzunehmen; die Abwesenheit von Nitraten muss vorher constatirt werden, da sie dieselbe Reaction veranlassen. Auf Kaliumjodid: Bei seiner Gegenwart wird in der wässrigen Lösung des Salzes (1 : 30) durch 1 bis 2 Tropfen rauchender Salpetersäure Jod frei gemacht, das ihr durch Ausschütteln mit einigen Tropfen Chloroform entzogen werden kann; die wässrige Salzlösung entwickelt mit Eisenchlorid beim Sieden Joddämpfe, welche darüber gehaltenes Stärkmehlelesterpapier bläuen (Bouis, O. Hesse); die mit wenig dünnem Stärkmehlelester vermischte wässrige Lösung (1 : 10) wird nach vorsichtigem Darauffliessenlassen einiger Tropfen Chlorwasser an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten einen blauen Ring von Jodstärkmehl zeigen, selbst noch bei  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{100}$  Proc. Kaliumjodid (Biltz). Legt man etwas zerriebenes Kaliumbromid auf Schreibpapier, benetzt es mit Wasser und lässt darauf wenig Chlorgas einwirken, so wird es sich durch frei werdendes Brom gelb färben, enthält es aber auch nur eine Spur Kaliumjodid beigemischt, so entsteht sogleich eine blaue Färbung des Papiers (Bobierre und Heselien). Auf Nitrate: Sie werden an einer Ammoniakentwicklung erkannt, wenn das Kaliumbromid mit gleichviel Eisenfeile, Zinkfeile und festem Natriumhydroxyd gemengt, das Gemenge mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt wird, denn der durch Einwirkung von Natriumhydroxydlösung auf Zink und Eisen schon in der Kälte, mehr noch beim Erwärmen frei werdende Wasserstoff reducirt die Salpetersäure der Nitrate (I. 434). Auf Kaliumcarbonat, -sulfat, auf Natriumsalze und Eisen ist Kaliumbromid wie Kaliumjodid zu prüfen (S. 26).

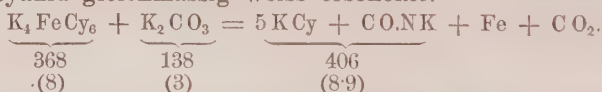
Kaliumcyanid, Kalium cyanatum (Cyankalium, Kali hydrocyanicum),  $\text{KCy} = \text{K}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Es ist in der Pharm. germ. nicht aufgenommen, dient auch nicht als Medicament, wird aber in der Technik zu galvanischer Versilberung und Vergoldung gebraucht, in der Photographie, bei der chemischen Analyse verwendet. Berthollet meinte 1803, dass beim Calciniren von Alkali mit thierischen Substanzen sich eine Verbindung von Kohle und Stickstoff (charbon azote) bilde, die sich mit dem Alkali vereinige, mit ihm eine der Schwefelleber ähnliche Verbindung bilde. In der That entsteht dabei, beim Glühen von stickstoffhaltigen organischen Stoffen mit Kaliumhydroxyd oder Potasche, ebenso beim Ueberleiten von Stickstoff oder Luft über ein glühendes Gemenge von Potasche und organischen Stoffen oder Kohle, Kaliumcyanid (I. 739); erhitztes Kalium vereinigt sich aber auch direct mit Cyangas unter Erglühen. Es entsteht ferner Kaliumcyanid beim Erhitzen gewisser Kaliummetallecyanide (s. unten), wobei das Kaliumcyanid unersetzt bleibt, das andere Metallecyanid sich in Metall, Kohle und Stickstoff zersetzt, z. B. beim Glühen von Blutlaugensalz ( $\text{K}_4\text{FeCy}_6 = 4\text{K.Cy} + \text{Fe} + \text{C}_2 + \text{N}_2$ ).

Kaliumcyanid ist im festen Zustande nicht durch Verdampfen seiner, durch Sättigen von Kalilauge mit Blausäure entstehenden Lösung zu erhalten, da sie, wie schon Scheele erkannte, beim

Erhitzen Kaliumformiat und Ammoniak als Zersetzungsproducte des Kaliumcyanids giebt ( $\text{KCy} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{KCHO}_2 + \text{NH}_3$ ). Dagegen ist es wegen Schwerlöslichkeit in Weingeist aus weingeistiger Kaliumhydroxydlösung durch Blausäure fest zu erhalten: Man leitet in eine klare Lösung von 1 Th. Kaliumhydroxyd in 6 Th. 90procentigen Weingeist das aus 2 Th. Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure zu entwickelnde Wasserstoffcyanidgas (I. 741), sammelt das dabei als breiiger, weisser, krystallinischer Niederschlag ausscheidende Kaliumcyanid auf einem Filter und lässt es nach Abwaschen mit 94procentigem Weingeist und Pressen zwischen Papier bei mässig warmer Temperatur trocknen (Wiggers):



In der Regel wird das Kaliumcyanid nach einer von Liebig angegebenen Methode dargestellt, dabei allerdings stets mit Kaliumcyanat vermischt gewonnen: 8 Th. grob gepulvertes gelbes Blutlaugensalz werden zur Austreibung seiner 3 Mol. Krystallwasser in einer flachen eisernen Pfanne unter Umrühren erhitzt, dann mit 3 Th. Kaliumcarbonat gemengt in kleinen Portionen in einen schwach rothglühenden eisernen Tiegel eingetragen und darin bis zum ruhigen Schmelzen, bis zum Aufhören einer Gasentwicklung erhitzt. Dann wird die flüssige klare Schmelze mit der Vorsicht auf eine eiserne Platte, oder in eiserne Stangenformen gegossen, dass das zu Boden gesunkene fein vertheilte Eisen liegen bleibt, damit das nach dem Erkalten erstarrte Kaliumcyanid gleichmässig weiss erscheint:

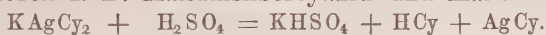


Beim Schmelzen muss der eiserne Tiegel bedeckt gehalten werden, damit nicht bei Luftzutritt aus dem Kaliumcyanid durch Sauerstoffaufnahme noch mehr Kaliumcyanat gebildet werde.

Kaliumcyanid ist nach der ersten Methode erhalten ein weisses, krystallinisches Pulver; nach der zweiten gewonnen bildet es feste, weisse, oder grauweisse, unregelmässige Stücke, oder eben solche dünne Stangen. Es ist geruchlos, riecht aber in feuchter Luft etwas nach Blausäure, schmeckt scharf bitter, ist so giftig wie Blausäure, die aus ihm durch Säuren, auch durch die Säure des Magens, entwickelt wird. Es schmilzt beim Erhitzen bei Luftabschluss unzersetzt, bei Luftzutritt unter Aufnahme von Sauerstoff, und entwickelt beim Glühen in Wasserdampf seinen Stickstoff ganz als Ammoniak; wird es mit Salpeter oder Kaliumchlorat erhitzt, so zersetzt es sich unter heftigem Knall.

Leicht löst sich Kaliumcyanid in Wasser, schwer in Wein-  
geist. Seine wässrige Lösung reagirt alkalisch, zersetzt sich bei  
gewöhnlicher Temperatur langsam, riecht dann nach Blausäure,  
färbt sich braun, scheidet einen schwarzbraunen Niederschlag  
aus (Azulmsäure I. 740); in Siedhitze entwickelt sie Ammoniak,  
während Kaliumformiat gelöst bleibt (s. oben). Säuren zersetzen  
das Kaliumcyanid, auch in Lösungen, schon bei gewöhnlicher  
Temperatur unter Entwicklung von Blausäure; mehrere Metall-  
chloride, -bromide und -jodide bilden mit ihm lösliche Doppel-  
salze, lösen sich daher, wie z. B. Silberchlorid, in Kaliumcyanid-  
lösung auf. Die Mehrzahl der Metallsalze aber fällt aus Kalium-  
cyanidlösung Metalleyanide, die sich jedoch meistens in über-  
schüssigem Kaliumcyanid als Doppelsalze auflösen. Letztere sind  
in Wasser löslich, krystallisirbar, zersetzen sich beim Erhitzen,  
geben unzersetzt bleibendes Kaliumcyanid, während aus dem  
Metalleyanid Metall, Kohle und Stickstoff werden.

Derartige Doppelsalze sind in ihrem chemischen Verhalten  
verschieden: In einigen ist das Metalleyanid mit dem Kalium-  
cyanid nur lose chemisch verbunden, ihre wässrigen Lösungen  
reagiren wie die des Kaliumcyanids alkalisch; sie sind giftig,  
denn schon verdünnte Säuren zersetzen ihr Kaliumcyanid unter  
Bildung von Blausäure, nicht selten auch noch das dabei frei  
werdende Metalleyanid ebenfalls unter Blausäureentwicklung,  
dahin gehören z. B. Kaliumsilbercyanid und Kaliumzinkeyanid:



In anderen Doppelsalzen ist das Metalleyanid mit dem Ka-  
liumcyanid fester chemisch verbunden, ihre wässrigen Lösungen  
reagiren neutral; sie sind nicht giftig, denn sie entwickeln mit  
verdünnten Säuren zusammengebracht wenigstens bei gewöhn-  
licher Temperatur keine Blausäure, tauschen nur ihr Kalium  
gegen Wasserstoff aus und geben eine metall- und cyanhaltende  
Wasserstoffsäure, dahin gehört z. B. Kaliumeisencyanür (Blut-  
laugensalz):



Diese letzteren Doppelsalze werden deshalb auch nicht als  
Verbindungen des Kaliumcyanids mit Metalleyanid angesehen,  
sondern, weil sich bei ihrer Einwirkung auf verschiedene Metall-  
salze ein aus Cyan und Metall bestehendes Radikal mit deren  
Metallen vereinigt, als Verbindung dieses Radikales mit Kalium,  
zumal auch in ihnen durch die gewöhnlichen Reagentien die  
Metalle nicht nachgewiesen werden können; das Kaliumeisencyanür  
(gelbes Blutlaugensalz) ist demnach als Kaliumferrocyanür  
aufzufassen, das Kaliumeisencyanid (rothes Blutlaugensalz) als

Kaliumferrieyanid, ersteres mit dem Radikal Ferroeyan,  $\text{FeCy}_6$ , letzteres mit dem Radikal Ferrieyan,  $\text{FeCy}_{12}$ :

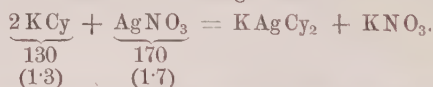


Zu erkennen ist Kaliumcyanid an seinen physikalischen Eigenschaften, daran, dass es mit Säuren übergossen sogleich Blausäure entwickelt, welche am bittermandelölähnlichen Geruch bemerkbar ist, ferner seine wässrige Lösung alle Reactionen der wässrigen Blausäure (I. 748) und der Kaliumverbindungen (S. 10) giebt. In Bezug auf letztere ist zu bemerken, dass Platinchlorid aus seiner Lösung erst nach Zusatz von Salzsäure und Erhitzen, also nach seiner Umwandlung in Kaliumchlorid, gelbes Kaliumplatinchlorid ausscheidet, während sonst direct zugesetzt Platinchlorür ausscheidet, unter Freiwerden von Cyan Kaliumchlorid sich löst und ein Ueberschuss von Kaliumcyanid das Platinchlorür zu Kaliumplatincyanür löst:



Das im Kaliumcyanid des Handels vorkommende Kaliumcyanat wird dadurch nachgewiesen, dass seine wässrige Lösung nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure neben Wasserstoffeyanid auch Kohlendioxydgas entwickelt, welches letztere Kalkwasser trübt; das Cyanat giebt mit Salzsäure Kaliumchlorid und Cyansäure, diese zersetzt sich unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Kohlendioxyd, von denen ersteres als Ammoniumchlorid gelöst bleibt, letzteres entweicht (I. 754).

Die Menge des Kaliumcyanids im käuflichen Salz lässt sich maassanalytisch nach Liebig's Methode der Blausäurebestimmung feststellen (I. 749), nur braucht man den Zusatz von Kalilauge nicht:



Es werden 1.3 g Kaliumcyanid mit Wasser zu 100 cbem gelöst, von dieser Lösung 10 cbem (= 0.13 g Salz) in einem Becherglase mit etwa 100 cbem Wasser verdünnt und dazu so viele cbem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung (1 cbem = 0.017 g  $\text{AgNO}_3$ , = 0.013 g  $\text{KCy}$ ) gesetzt, dass eine bleibende Trübung der Mischung entsteht. Die Anzahl der bis dahin verbrauchten cbem Silberlösung mit 10 multiplicirt entspricht dem Procentgehalt des Salzes an Kaliumcyanid.

Hierbei fällt aus cyanathaltigem Kaliumcyanid neben Silbercyanid auch Silbercyanat, aber letzteres löst sich wie ersteres in Kaliumcyanid zu Kaliumsilbercyanid auf und es entsteht wieder Kaliumcyanat ( $\text{CONAg} + 2 \text{KCy} = \text{KAgCy}_2 + \text{CONK}$ ) (Glassford und Napier). Da nun letzteres gelöst bleibt, bis alles Kaliumcyanid in Kaliumsilbercyanid übergeführt ist, es erst auf weiteren Zusatz von Silbernitrat weisses Silbercyanat ausscheidet, so beeinflusst es die angeführte Kaliumcyanidbestimmung nicht.

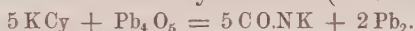
Soll speciell ermittelt werden, wie viel Kaliumcyanid neben Kaliumcyanat in einem Salz vorkommt, so wird die wässrige Lösung einer gewogenen Menge mit Silbernitrat ganz ausgefällt, darauf die Mischung mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, um das in dieser Säure lösliche niedergefallene Silbercyanat von dem darin unlöslichen niedergefallenen Silbercyanid zu trennen; letzteres



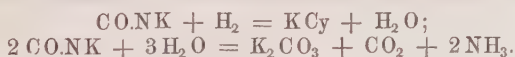
wird abfiltrirt, nach dem Auswaschen getrocknet und gewogen (I. 749). 100 Th. AgCy = 48.5 Th. KCy.

Ausser in der Photographie und zu technischen Zwecken wird Kaliumcyanid in der chemischen Analyse als Reductionsmittel von Oxyden und Sulfiden vieler Metalle gebraucht; dabei geht es in Cyanat, resp. Sulfocyanat über, die beide in grösserer Menge in folgender Weise erhalten werden:

1) Kaliumcyanat,  $\text{CO.NK}$ , =  $\text{NK}=\text{C}=\text{O}$ . Bildung s. I. 753; entsteht beim Zusammenschmelzen des Kaliumcyanids oder des entwässerten Blutlaugensalzes mit Bleioxyd, Mennige, Braunstein. Man setzt zu dem aus 8 Th. entwässerten Blutlaugensalz und 3 Th. Kaliumcarbonat erhaltenen noch flüssigen Kaliumcyanid (s. oben) unter Vermeidung zu hoher Temperatur nach und nach 15 Th. Mennige, rührt dabei zeitweilig um, lässt endlich die schmelzende Masse kurze Zeit zum Absetzen des reducirten Bleis ruhig stehen, giesst sie darauf aus und zieht die nach dem Erkalten erstarrte gepulverte Masse mit siedendem 80procentigen Weingeist aus; beim Erkalten des filtrirten Auszuges krystallisirt das Kaliumcyanat aus (Clemm):



Durchsichtige, in Wasser und wässrigem Weingeist, nicht in absolutem Weingeist lösliche Krystallblätter, zersetzt sich in wässriger Lösung rasch in Kaliumhydrocarbonat und Ammoniak ( $\text{CO.NK} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{KHCO}_3 + \text{NH}_3$ ), schmilzt beim Erhitzen unzersetzt, giebt beim Zusammenschmelzen mit Kalium Kali und Kaliumcyanid, wird glühend durch Wasserstoff zu Kaliumcyanid reducirt, aber zersetzt sich dabei mit dem gleichzeitig entstehenden Wasser in Kaliumcarbonat und Ammoniak:



Kaliumcarbonat wird zur Gewinnung von Harnstoff dargestellt (s. diesen).

2) Kaliumsulfocyanat (Kaliumrhodanat, Rhodankalium),  $\text{KSCy}$ , =  $\text{SK.CN}$ , =  $\text{SK}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Bildung s. I. 755; entsteht beim Zusammenschmelzen von Kaliumcyanid oder des entwässerten Blutlaugensalzes mit Schwefel. Man schmilzt 32 Th. Schwefel mit 17 Th. Kaliumcarbonat zusammen, setzt 46 Th. entwässertes Blutlaugensalz hinzu, glüht gelinde und zieht die nach dem Ausgiessen erstarrte und gepulverte Schmelze mit siedendem 90procentigen Weingeist aus; aus dem filtrirten Auszuge krystallisirt beim Erkalten reines Kaliumsulfocyanat (Liebig).

Farblose, gestreifte, an den Enden vierflächig zugespitzte Säulen, die beim Erhitzen leicht schmelzen, an der Luft zerfliessen, in Wasser und heissem Weingeist leicht löslich sind.

Seine wässrige Lösung entwickelt beim Erhitzen Ammoniak, löst frisch gefälltes Silbercyanid und -chlorid, wird durch die geringste Spur Eisenoxydsalz, nicht durch Eisenoxydulsalz, blutroth gefärbt, ist daher ein sehr sicheres und specielles Reagens auf Eisenoxydsalze. Wegen der leichten Bildung von Sulfoeyanat beim Schmelzen von schwefelhaltigen organischen Stoffen und Sulfiden mit Kaliumcyanid kann aus der blutrothen Färbung der wässrigen Lösung solcher Schmelze nach Zusatz von Eisenchlorid auf die Anwesenheit von Schwefel geschlossen werden.

Mit Sauerstoff verbunden kommt Kalium in vier Oxyden vor, von denen eins mit Wasser ein pharmaceutisch-chemisch wichtiges Hydroxyd bildet:

|          |                 |       |                 |
|----------|-----------------|-------|-----------------|
| $K_2O$   | Kaliumoxyd      | $KOH$ | Kaliumhydroxyd. |
| $K_2O_2$ | Kaliumdioxyd    | —     | —               |
| $K_2O_3$ | Kaliumtrioxyd   | —     | —               |
| $K_2O_4$ | Kaliumtetroxyd. | —     | —               |

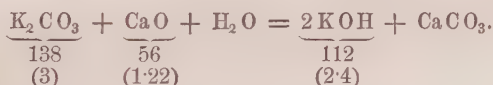
Kaliumoxyd, Kali,  $K_2O$ , entsteht neben Di- und Tetroxyd beim Erhitzen von Kalium in trockener Luft unter Entzündung, bei sehr mässigem Erhitzen von Tetroxyd unter Sauerstoffabgabe, beim Zusammenschmelzen von 48 Th. Kaliumhydroxyd mit 39 Th. Kalium unter Wasserstoffentwicklung ( $2 KOH + K_2 = 2 K_2O + H_2$ ), bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Glühen von Kalisalpeter mit 2 bis 3 Th. Kupferblechstücken, wobei es freilich mit Kupferoxyd gemengt bleibt (Wöhler). Es ist eine graue, spröde, bei Rothglühhitze schmelzende, in sehr hoher Temperatur verdampfende Masse, welche mit Wasser unter starker Erhitzung Kaliumhydroxyd bildet ( $K_2O + H_2O = 2 KOH$ ).

Kaliumhydroxyd, (Aetzkali, Kalihydrat),  $KOH$ . Es ist 1755 von Black erkannt worden, dass eine wässrige Lösung von Kaliumcarbonat, wie sie durch Auslaugen von Holzasche mit Wasser erhalten war, durch Zusatz von Kalk ätzend werde. Diese Lösung hinterliess beim Eindampfen das feste Aetzkali, das für unzerlegbar angesehen wurde, bis H. Davy daraus 1807 das Kalium auf galvanischem Wege darstellte (S. 8); nun galt es für ein Oxyd des Kaliums. Schon 1808 aber schloss d'Arcet d. J., dass es neben Kalium und Sauerstoff noch andere Elemente, wahrscheinlich Wasser enthalten müsse, da eine bestimmte Menge desselben weniger Säure zur Neutralisation bedürfe, als eine gleiche, als Carbonat auftretende Menge. Gay-Lussac und Thénard bestimmten den Wassergehalt des Kalis; nun galt es als Verbindung des Kalis mit Wasser, als Kalihydrat, bis es später, wie die Oxydhydrate der Metalle überhaupt, als Wasser angesehen wurde, in dem ein Wasserstoffatom durch ein Kaliumatom ersetzt war, dann als die Kaliumverbindung des Hy-

droxyls galt. Es bildet sich beim Lösen von Kalium in Wasser unter Entzündung des frei werdenden Wasserstoffs ( $K_2 + 2 H_2 O = 2 KOH + H_2$ ), beim Einwirken siedender Kaliumsalzlösungen auf Barium- oder Calciumhydroxyd, wenn die Säuren der ersteren mit diesen Basen in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen eingehen, so z. B. beim Mischen von siedender Kaliumsulfatlösung mit heissem Barytwasser unter Abscheidung von Bariumsulfat ( $K_2 SO_4 + Ba (OH)_2 = 2 KOH + Ba SO_4$ ) (Schubert), beim Zersetzen siedender Kaliumcarbonatlösung mit Kalkmilch (s. unten).

In der Pharm. germ. ist Kaliumhydroxyd gelöst und fest aufgenommen:

a) Liquor Kali caustici, Aetzkalklauge (Aetzlauge, Kalklauge, Lixivium causticum), wird durch Zersetzung von Kaliumcarbonat mit Kalkmilch unter Abscheidung von Calciumcarbonat schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen erhalten, ist je nach der Beschaffenheit des angewandten Kaliumcarbonats eine mehr oder weniger reine Kaliumhydroxydlösung:



Man löst in einem blanken eisernen Kessel 3 Th. Potasche in 36 Th. Wasser, trägt in die siedende Lösung unter Umrühren mit einem eisernen Spatel in kleinen Portionen einen aus 2 Th. Kalk und 8 Th. Wasser bereiteten Kalkbrei und erhitzt so lange, bis eine kleine Probe der zu filtrirenden Lösung sich in einem Reagensröhrchen mit verdünnter Salpetersäure ohne Kohlendioxydentwicklung mischen lässt. Dann lässt man das Ganze im bedeckten Kessel erkalten, hebt die nach einiger Zeit geklärte Lauge mit Glasheber vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat ab, rührt letzteres noch einmal mit etwa 24 Th. Wasser an, lässt abermals absetzen, vereinigt die wieder abzuhebende klare Lauge mit der ersten und verdampft sie zusammen bis zu einem bestimmten specifischen Gewicht, damit bis zu einem bestimmten Gehalt an Kaliumhydroxyd.

Wird wie gewöhnlich rohe Potasche zur Darstellung der Kalklauge verwendet, so empfiehlt es sich, sie erst mit einem gleichen Gewicht kaltem Wasser zu übergießen und anzurühren, dann die nach ruhigem Stehen geklärte Kaliumcarbonatlösung vom grösstentheils ungelöst gebliebenen Kaliumchlorid und -sulfat abzuheben und zu verwenden. Kann man den eisernen Kessel durch einen silbernen, namentlich beim Concentriren der Lauge, ersetzen, so ist das für die Gewinnung einer eisenfreien Lauge vor-

theilhaft; Papier, Holz, Leinen dürfen mit der Lauge nicht in Berührung kommen, da sie diese angreift und sich dabei bräunlich färben würde. Auch ist zu berücksichtigen, dass die vollständige Umwandlung des Carbonats in Hydroxyd nur in einer wie angegeben verdünnten Lösung durch Kalk erfolgt, in concentrirter Potaschelösung Calciumhydroxyd nicht in Calciumcarbonat übergeht, siedende Kalilauge bei grösserer Concentration mit Calciumcarbonat wieder Kaliumcarbonatlösung wird (Liebig), wesshalb das beim Kochen der Lauge verdampfende Wasser ab und zu ersetzt werden muss.

Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche rothe Pflanzenfarben bläut, scharf laugenhaft schmeckt, stark ätzend auf die Haut, überhaupt auf viele organische Stoffe einwirkt, bei grösserer Concentration auch die Glasgefässe angreift, in denen sie aufbewahrt wird. Sie nimmt aus der Luft Kohlendioxyd auf, ebenso hindurchgeleitetes Kohlendioxyd, worauf ihre Verwendung in der Elementaranalyse organischer Stoffe beruht (I. 708). Ihr Kaliumhydroxydgehalt ergibt sich aus ihrem specifischen Gewicht; die officinelle Aetzkalilauge soll 1·33 bis 1·334 spec. Gew. haben, = etwa 32·5 Proc. Kaliumhydroxyd; nach Versuchen von Tünnermann und Dalton haben Schiff und Gerlach den Gehalt der Kalilauge bei 15° berechnet:

| Spec.<br>Gew.: | Kaliumhydroxyd<br>in Procenten: | Spec.<br>Gew.: | Kaliumhydroxyd<br>in Procenten: |
|----------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|
| 1·041 . . . .  | 5                               | 1·411 . . . .  | 40                              |
| 1·083 . . . .  | 10                              | 1·475 . . . .  | 45                              |
| 1·128 . . . .  | 15                              | 1·539 . . . .  | 50                              |
| 1·177 . . . .  | 20                              | 1·604 . . . .  | 55                              |
| 1·230 . . . .  | 25                              | 1·667 . . . .  | 60                              |
| 1·288 . . . .  | 30                              | 1·729 . . . .  | 65                              |
| 1·349 . . . .  | 35                              | 1·790 . . . .  | 70                              |

Wird die Kalilauge in einem silbernen Kessel sehr weit verdampft, so scheidet sie beim Erkalten rhomboëdrische oder octaëdrische Krystalle eines wasserhaltigen Kaliumhydroxyds, KOH, 2 H<sub>2</sub>O, aus (Berthollet); wird sie so weit verdampft, dass ein Tropfen derselben auf einer kalten eisernen Platte erstarrt, und dann unter Umrühren erkalten gelassen, so hinterbleibt das frühere Kali hydricum siccum der Pharm. Boruss. Ed. VII. als grobes, weisses Pulver; wird sie aber erhitzt, bis Wasserdämpfe nicht mehr entweichen und sie ruhig fliesst, dann auf eine eiserne Platte, oder in eiserne Formen gegossen, so bildet sie nach dem Erkalten das

b) Kali causticum fusum, Aetzkali (Kali hydricum fusum, Lapis causticus chirurgorum). Nach der Pharm. germ. soll es Stangenform besitzen. Diese Stangen sind weiss, hart, spröde, auf dem Bruch krystallinisch, wirken stark ätzend,



schmelzen unter Rothgluth zu einer wasserhellen öligen Flüssigkeit, die bei Rothgluth verdampft, ihr Dampf zerlegt sich in Weissgluth in seine Elemente. Das spec. Gewicht des Aetzkalis ist wenig über 2; es zerfliesst rasch in feuchter Luft unter Wasseraufnahme, löst sich leicht in Wasser unter Wärmeeerzeugung (1 Th. kaltes Wasser : 2.13 Th. KOH, Bineau), ebenso in Weingeist, fast nicht in Aether, die Lösungen schmecken und reagiren stark alkalisch.

Ist das Aetzkali aus roher Potasche dargestellt worden, so enthält es einen Theil des darin vorkommenden Kaliumchlorids und -sulfats, vielleicht auch etwas Thonerde. Dann löst es sich, ebenso wie bei einem Gehalt an Carbonat, nicht ganz in Weingeist, die genannten Salze nebst Thonerde bleiben fast ganz ungelöst, und wird die abzugießende klare Lösung im silbernen Kessel verdampft, der Rückstand geschmolzen, so gewinnt man ein von Kaliumsulfat und Thonerde ganz, von Kaliumchlorid und -carbonat ziemlich freies Aetzkali (Berthollet's Potasse à l'alcool). Früher wurde eine weingeistige Lösung des Aetzkalis als

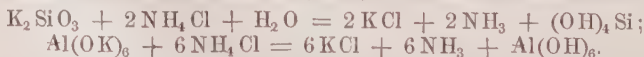
Tinctura kalina, Kalitinctur, in der Medicin gebraucht. Man erhielt solche Lösung, indem man ein Gemisch von Antimon und Salpeter erhitzte, die verpuffende Masse längere Zeit glühte, dann nach dem Erkalten gepulvert mit warmem Weingeist auszog und den Auszug filtrirte (scharfe Spiessglanztinctur, Tinctura antimonii acris). Hierbei wurde das Antimon oxydirt, Kaliumantimonat gebildet, der Salpeter theilweis in Kaliumoxyd und Kaliumnitrit verwandelt, Weingeist entzog der Masse fast nur Kaliumoxyd, das in Kaliumhydroxyd durchs Wasser des Weingeists überging. Später stellte man solche Lösung direct dar, erwärmte eine Lösung von 1 Th. Kaliumhydroxyd in 6 Th. Weingeist 2 Tage lang auf 40 bis 50°, wobei die anfangs gelbliche Lösung rothbraun wurde, weil das Kaliumhydroxyd auf den Weingeist zersetzend einwirkt, ein sich lösendes sogenanntes Aldehydharz entsteht.

Chemisch reines Kaliumhydroxyd entsteht, wenn eine mit Kaliumsulfat und Barytwasser sorgfältig bereitete Kalilauge, oder eine klare Lösung des aus Salpeter mit Kupfer dargestellten Kalis (s. oben) in Wasser in einem Silberkessel verdampft, der Rückstand geschmolzen und die Schmelze auf eine Silberplatte ausgegossen wird.

Zu erkennen sind Kaliumhydroxyd und Kalilauge an ihren physikalischen Eigenschaften, an den Reactionen, welche Kaliumverbindungen überhaupt geben (S. 10), an der Farbe und dem Spectrum einer Flamme, in die sie mittelst Platindrahts hineingebracht werden. Ihr Gehalt an Kaliumhydroxyd wird

durch Bestimmung des Sättigungsvermögens einer gewogenen Menge derselben mit Normalsäuren festgestellt: 1 cbcm Normalschwefelsäure = 0.049 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , = 0.056 g KOH. Bei Anwesenheit von Carbonat muss in einer gewogenen Menge das Kohlendioxyd bestimmt werden (I. 732), für 1 Th. desselben werden 2.545 Th. KOH von der gefundenen Menge abgezogen und der Rest erst als KOH berechnet.

Zu prüfen ist die Kalilauge, ebenso die wässrige Lösung des Kaliumhydroxyds auf folgende Verunreinigungen: Auf Natriumhydroxyd: Es wäre spectralanalytisch, sowie an der gelben Färbung einer Flamme durch die Lauge zu erkennen; allein wohl selten dürfte eine Kalilauge diese Prüfungen aushalten, weil die durch sie nachweisbaren Spuren von Natriumverbindungen stets darin sein werden. Hinreichend genau ist es, die Nachweisung von Natriumhydroxyd auf die Löslichkeit des Natriumhydratartrats und die Unlöslichkeit des Kaliumhydratartrats in Weingeist zu gründen, einen gewogenen Theil der Kalilauge, oder die etwa 10procentige wässrige Lösung einer gewogenen Menge Kaliumhydroxyd genau mit Weinsäure zu neutralisiren, zur Lösung noch so viel Weinsäure zuzusetzen, als sie schon zur Neutralisation bedurfte, die nun Hydratartrate enthaltende Lösung so lange mit absolutem Weingeist zu versetzen, als derselbe noch Kaliumhydratartrat (Weinstein) ausfällt und sie dann zu filtriren. Das Filtrat enthält event. Natriumhydratartrat, hinterlässt es nach dem Verdunsten; beim Glühen wird es Kohle und Natriumcarbonat und der wässrige, zu filtrirende Auszug des Glührückstandes giebt mit Salpetersäure neutralisirt und genügend concentrirt rhomboëdrische Krystalle von Natriumnitrat, welche eine Flamme gelb färben. Auch kann durch Neutralisiren eines bestimmten Theils der Natriumhydratartratlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlösung\*) die Menge des Natriumhydroxyds bestimmt werden, die dazu gebrauchte Menge Natriumhydroxyd = dem Gehalt an Natriumhydroxyd in der angewandten Menge Kalilauge oder Kaliumhydroxydlösung ( $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ). Auf Kaliumsalze, Thonerde, Silicate: Sie bleiben zum grössten Theil ungelöst, wenn die concentrirte Lauge, oder eine Lösung von 1 Th. Kaliumhydroxyd in 2 Th. Wasser mit dem 3- bis 4fachen Volumen Weingeist vermischt wird; speciell prüft man auf Kaliumsulfat und Kaliumchlorid: Die mit Salpetersäure übersättigte, etwa 5procentige Lösung giebt mit Bariumchlorid versetzt event. Bariumsulfat, mit Silbernitrat versetzt event. Silberchlorid, welche beide die Mischung trüben würden; auf Kaliumcarbonat: Es veranlasst Kohlendioxydgasentwicklung beim Eingiessen der Lauge in überschüssige Salpeter- oder Salzsäure; auf Silicate und Thonerde (Kaliumaluminat), welche beim Aufbewahren einer Kalilauge in Glas- oder Thongefässen hineingekommen sein können: Erstere würden beim Uebersättigen der Kalilauge mit Salzsäure zersetzt werden, gallertartige Kieselsäure würde sich in der Mischung ausscheiden; beide würden auch auf Zusatz von nicht geringen Mengen Ammoniumchlorid erkannt werden, gallertartige Kieselsäure, resp. weisses voluminöses Aluminiumhydroxyd würden sich ausscheiden:



Festes Kaliumhydroxyd ist ausserdem auf einen Wassergehalt zu prüfen, den es trotz seiner Festigkeit besitzen kann, auch auf Salpeter, der ihm zuweilen beim Schmelzen zugesetzt wird, um dadurch weissere und festere Stangen als sonst zu erhalten: Wasserhaltiges Kaliumhydroxyd schmilzt leichter beim Erhitzen als wasserfreies, verliert dabei seinem Wassergehalt entsprechend

\*) 4 g NaOH in Wasser zu 1 l lösen; 1 cbcm = 0.004 g NaOH.

an Gewicht; salpeterhaltiges giebt eine Lösung, welche genügend weit verdampft beim Erkalten Salpeterkrystalle ausscheidet, auch auf Zusatz überschüssiger Schwefelsäure hinzugefügte Indigolösung entfärbt (I. 474).

Festes Kaliumhydroxyd dient in der Chemie zur Absorption von Kohlendioxyd und sauren Gasen, als Trockenmittel für gewisse Gase und Flüssigkeiten, die es nicht lösen, aber auch durch dasselbe nicht zersetzt werden; beschränkte Verwendung findet es bei chirurgischen Operationen als Aetzmittel. Kalilauge wird als Medicament wenig gebraucht, dient aber zur Bildung und Zersetzung vieler organischer und unorganischer Verbindungen, wird in der Technik verbraucht, namentlich zur Gewinnung weicher Seifen, wozu sie direct aus Holzaschenlauge, einer wässrigen Potaschelösung, mit Kalk bereitet wird.

Kaliumdioxyd,  $K_2O_2 = (OK)_2$ , entsteht beim Oxydiren des auf 65° erwärmten Kaliums in Luft neben Kali, beim längeren Erhitzen von Kalium in Stickoxydulgas auf 80 bis 90°, bildet gelbe Klümpchen, die in feuchter Luft heller werden; dabei geht es in citronengelbes Kaliumtrioxyd,  $K_2O_3$ , dann in schwefelgelbes Kaliumtetroxyd,  $K_2O_4$ , über, und wird endlich in Kaliumhydroxyd verwandelt (Lupton).

Oxysalze des Kaliums. Sie bilden sich beim Neutralisiren der entsprechenden Oxysäuren mit Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung, in letzterem Falle unter Kohlendioxydentwicklung, sind meistens krystallisirbar, löslich in Wasser, unlöslich oder schwer löslich in Weingeist. Die in der Pharmacie und Medicin gebräuchlichen, oder bei der Analyse gebraucht werdenden Kaliumoxysalze sind:

Kaliumhypochlorit (Unterchlorigsaures Kalium, Chlorkali, Kali hypochlorosum),  $KClO = OK.Cl$ . Ist nur gelöst bekannt, da es beim Erwärmen seiner Lösung sich in Kaliumchlorid und -chlorat ( $3KClO = 2KCl + KClO_3$ ), zum Theil auch in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerlegt. Eine wässrige Lösung desselben, welche zugleich Kaliumchlorid, event. unterchlorige Säure enthält, wurde 1788 nach Berthollet's Angaben in Javelle bei Paris durch Einleiten von Chlor in eine kalte verdünnte Kalilauge, oder eine kalte wässrige 8 bis 10procen-tige Kaliumcarbonatlösung dargestellt und als „Eau de Javelle“ schon 1789 durch Percy bei den französischen Heeren, besonders 1793 bei der Armée du Rhin, gegen Spitalfäulniss verwendet:

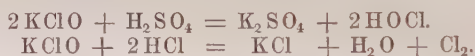


So wird die Lösung noch dargestellt. Bei Verwendung von Kaliumcarbonatlösung wird das frei werdende Kohlendioxydgas

anfangs nicht entweichen, sondern mit noch nicht zersetztem Carbonat zu Hydrocarbonat zusammentreten; aber bei weiterem Einleiten von Chlor wird auch dieses unter stürmischer Kohlendioxydentwicklung in Kaliumchlorid und -hypochlorit zersetzt und endlich auch das Hypochlorit theilweis zerlegt, Kaliumchlorid und freie unterchlorige Säure werden gebildet:



Je nachdem also wenig oder viel Chlor in die Kaliumcarbonatlösung eingeleitet wird, enthält die Lösung neben Kaliumchlorid und -hypochlorit auch Carbonat, Hydrocarbonat oder unterchlorige Säure. Je mehr sie Kaliumhypochlorit und unterchlorige Säure enthält, je mehr wirkt sie bleichend, bei Gegenwart unterchloriger Säure direct, sonst langsam unter dem Einfluss des Kohlendioxyds der Luft, schneller auf Zusatz verdünnter Oxysäuren, welche daraus unterchlorige Säure, oder verdünnter Salzsäure, welche daraus Chlor entwickeln:



Daher ist eine durch Mischen eines kalten wässrigen Auszuges von 10 Th. Chlorkalk mit 100 Th. kalter wässriger 12procentiger Kaliumcarbonatlösung gewonnene Lösung nach dem Abfiltriren vom entstandenen Calciumcarbonat nicht so brauchbar zu Bleichzwecken, als eine nach jener Methode bereite, weil sie unterchlorige Säure nicht enthalten kann:



Die Bleichflüssigkeit, Javelle'sche Lauge, ist farblos, riecht eigenthümlich, chlorähnlich, schmeckt herbe, alkalisch, wirkt direct oder nach Zusatz von Säuren oxydirend auf Schwefel, Phosphor, Metalle, organische Stoffe; sie wird als Bleichflüssigkeit wenig verwendet, ist durch Chlorkalklösung verdrängt worden, wird auch als Fleckwasser weniger gebraucht als die entsprechende Natriumsalzlösung (s. diese).

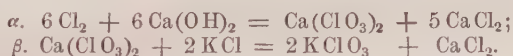
Kaliumchlorat, Kali chloricum (Chlorsaures Kalium, Kali oxymuriaticum, Kali muriaticum oxygenatum),  $\text{KClO}_3$ , =  $\text{OK}.\text{ClO}_2$ . Dies wahrscheinlich schon von Glauber in der Mitte des 17. Jahrhunderts beobachtete Salz ist 1786 von Higgins aus dephlogistisirter Salzsäure (Chlor) und Kali dargestellt, aber für eine Art Salpeter gehalten worden. Bald nachher wurde es von Berthollet als das Salz einer Säure erkannt, welche sauerstoffreicher als oxydirte Salzsäure (Chlor) sein sollte, später aus dem Salz von Gay-Lussac dargestellt wurde. Es entsteht beim Erhitzen einer Lösung von Kaliumhypochlorit auf 60 bis



70° neben Kaliumchlorid ( $3 \text{ KClO} = \text{KClO}_3 + 2 \text{ KCl}$ ), daher direct beim Einleiten von Chlor in eine 60 bis 80° warme Lösung von Kaliumhydroxyd oder -carbonat:



Früher wurde das Salz so dargestellt. Man liess die genügend eingedampften Lösungen erkalten, trennte das erst auskrystallisirende Chlorat vom gelöst bleibenden Chlorid, und reinigte es durch Umkrystallisiren aus Wasser. Dabei wurde jedoch verhältnissmässig wenig Chlorat, weit mehr wenig werthvolles Chlorid erhalten, was die Darstellung des ersteren theuer machte, das Aufsuchen anderer Wege zu seiner Fabrikation veranlasste. Graham schlug vor, Chlor auf ein Gemenge von gleichen Molekülen trocknes Calciumhydroxyd und Kaliumcarbonat einwirken zu lassen, wobei aus letzterem fast nur Kaliumchlorat, aus ersterem Calciumchlorid entstand; Liebig empfahl Calciumchlorat mit Kaliumchlorid umzusetzen, wobei nur Kaliumchlorat neben Calciumchlorid entsteht:



Nach dieser Methode wird das Salz noch immer dargestellt. Chlor wird in heisse Kalkmilch geleitet, die 20 Proc. gelöschten Kalk enthält und in eisernen, innen mit Blei ausgekleideten Cylindern durch Rührvorrichtung fortwährend bewegt wird, bis sie gesättigt ist, dann gewöhnlich rosa gefärbt erscheint, wahrscheinlich wegen eines Mangangehalts. Zu der durch Absetzen geklärten Lösung wird dann Kaliumchlorid gesetzt (auf 100 Th. angewandten Kalk = 17·4 Th. 92procentiges Kaliumchlorid), die Mischung in eisernen Pfannen bis zu 1·28 spec. Gew. verdampft und der Krystallisation überlassen. Die von den ausgeschiedenen Kaliumchloratkrystallen getrennte Mutterlauge giebt nach dem Verdampfen auf 1·35 spec. Gew. und Erkalten noch eine zweite Krystallisation, das dann noch in der Mutterlauge bleibende Chlorat wird in der Regel durch Salzsäure zersetzt, um Chlor damit zu gewinnen.

Zur Reinigung des gewonnenen Chlorats, namentlich von Calcium- und Eisenchlorid, wird es in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, aus der Lösung durch wenig Natriumcarbonat das Calcium als Carbonat, das Eisen als Hydroxyd gefällt, die geklärte Lösung wieder zur Krystallisation hingestellt; die entstandenen Krystalle werden in Trockenstuben getrocknet.

Wasserhelle, glänzende, monokline Prismen, die bei grosser Kürze wie Tafeln erscheinen, 2·36 spec. Gew. bei 17·5° besitzen,

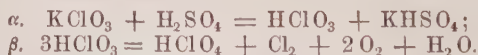
kühlend salzig schmecken, geruchlos sind. Kaliumchlorat ist luftbeständig, schmilzt bei etwa 330° unzersetzt, beginnt bei 350° sich in Kaliumperchlorat, -chlorid und Sauerstoff zu zersetzen, schäumt von 370° an und giebt über 400° seinen sämtlichen Sauerstoff ab, weil dann auch das Perchlorat sich in Chlorid und Sauerstoff zerlegt (I. 277). Es giebt mit Wasser eine neutral reagirende Lösung, 1 Th. löst sich nach Gay-Lussac:

|        |     |      |      |     |                      |
|--------|-----|------|------|-----|----------------------|
| bei 0° | 15° | 18°  | 35°  | 49° | 104°8'               |
| in     | 30  | 16.6 | 14.6 | 8.3 | 5.2 1.64 Th. Wasser; |

auch in wasserhaltigem Weingeist ist es löslich, nicht in absolutem, 1 Th. löst sich in 120 Th. 80procentigem Weingeist.

Kaliumchlorat giebt sehr leicht seinen Sauerstoff an oxydirbare Körper ab, wirkt oft unter Explosion und Feuererscheinung oxydirend. Schon beim Verreiben mit kleinen Mengen Schwefel erfolgen Detonationen, beim Verreiben mit Kohle, amorphem Phosphor, natürlichem Antimonsulfid, Zucker detonirt es lebhaft, ebenso beim Schlag auf ein Gemenge von gleichviel Chlorat und Schwefel. Es ist das wohl zu beachten beim Mischen von Kaliumchlorat mit derartigen Substanzen bei der Darstellung von Feuerwerkskörpern und Sätzen für Brillantfeuer, es darf das Mischen nur bei Vermeidung jeglichen Drucks erfolgen. Noch leichter explodirt ein Gemenge von Kaliumchlorat und oxydirbaren Stoffen beim Erhitzen, oder beim Befeuchten mit Schwefelsäure; aus Kaliumchlorat und Schwefel bestand die Masse der Zündhölzer, welche zuerst Wagenmann 1813 fertigte und durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure entzündete.

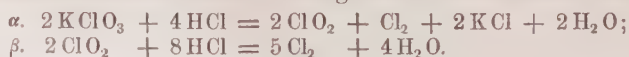
Durch Schwefelsäure, Salzsäure, aber nicht durch Salpetersäure, ist Kaliumchlorat zu zersetzen: Mässig concentrirte Schwefelsäure macht daraus bei gewöhnlicher Temperatur Chlorsäure frei, die jedoch schon bei 40° in Ueberchlorsäure, Chlor, Sauerstoff und Wasser zerfällt:



Concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit gelbrothes Chlordioxydgas, während Kaliumperchlorat und -sulfat entstehen, beim Erwärmen erfolgt diese Zersetzung unter heftigem Knattern und Knall:



Concentrirte Salzsäure zersetzt es ebenfalls unter Bildung von Chlordioxydgas und Chlor, von denen ersteres aber durch die Salzsäure weiter unter Bildung von Chlor zersetzt wird:



Zu erkennen ist das Kaliumchlorat an diesem Verhalten gegen Säuren, an

der Sauerstoffentwicklung bei seinem Erhitzen im Glasröhrchen (I. 281); seine wässrige Lösung wird durch Silbernitrat nicht getrübt, wohl aber wenn in ihr aus zugesetzter Schwefelsäure durch Zink Wasserstoff entwickelt ist, dieser es in Kaliumchlorid verwandelt hat. Vollständig wird das Chlorat in Chlorid verwandelt, wenn seine Lösung mit überschüssigem Zinkstaub versetzt mit Essigsäure angesäuert eine Stunde lang gekocht wird (Fleissner). Auf dieser Reduction des Chlorats zu Chlorid beruht seine quantitative Bestimmung (Sestini): Man löst 0.3 g Salz in etwa 10 g Wasser, setzt etwas gekörntes Zink und etwa 2 g concentrirte reine Schwefelsäure zu, lässt die Mischung eine Stunde stehen, filtrirt sie dann, wäscht das ungelöst gebliebene Zink sorgfältig mit Wasser ab und fällt das nicht zu concentrirte Filtrat mit Silbernitrat aus. Das ausgeschiedene Silberchlorid wird quantitativ bestimmt (I. 230); 100 Th.  $\text{AgCl} = 85.36$  Th.  $\text{KClO}_3$ . Enthält das Chlorat schon Chlorid, was an der Fällung seiner Lösung durch Silbernitrat zu erkennen ist, so muss die Lösung erst mit Silbernitrat ausgefällt, das Filtrat mit Wasserstoffsulfid von Silber befreit, und die vom Silbersulfid abfiltrirte Chloratlösung wie angegeben behandelt werden, nachdem daraus aber vorher durch Erhitzen alles Wasserstoffsulfidgas ausgetrieben ist.

Zu prüfen ist Kaliumchlorat auf Chloride: Sie veranlassen die Fällung von Silberchlorid in seiner Lösung durch Silbernitrat, Calciumchlorid speciell die Fällung von Calciumoxalat durch Ammoniumoxalat; auf Salpeter: Er wird bei längerem Glühen des Chlorats zu Kali verwandelt, das dem aus Chlorat entstandenen Chlorid beigemengt bleibt und an der alkalischen Reaction des mit Wasser befeuchteten Glührückstandes zu erkennen ist; bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen, die dadurch festzustellen ist, dass das Salz mit 2 Th. Natriumhydroxyd und wenig Wasser erwärmt kein Ammoniak entwickelt, wird zu dieser Mischung Zink- und Eisenfeile gesetzt, dann erwärmt, wobei sich bei Gegenwart eines Nitrates Ammoniak entwickeln wird (I. 434); auf Natriumchlorat: Es ist an der gelben Färbung einer Flamme durch das Salz, im Spectrum dieser Flamme, an leichter Löslichkeit des Salzes in Wasser und heissem 80procentigen Weingeist zu erkennen; auf Mangan: Manganhaltiges Salz giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine durch Kaliummanganat grün gefärbte Schmelze.

Kaliumchlorat dient in der chemischen Analyse als Oxydationsmittel, zur Darstellung von Sauerstoff (I. 277), dient in kleinen Gaben als Medicament, obgleich es mit dem Harn unverändert wieder abgeschieden wird, ist bei Entzündungen des Kehlkopfs und der Rachenhöhle als Gurgelwasser mit Erfolg verwendet. Als Oxydationsmittel findet es im Zeugdruck Anwendung, in grosser Menge bei der Fabrikation von Zündrequisiten, von Sätzen zu bengalischem Feuer. Zur Darstellung des letzteren müssen die Ingredienzien gesondert getrocknet und gepulvert, die Mischung ohne Reiben bewerkstelligt werden. Die Sätze werden entweder in Hülsen von starkem Papier gethan und diese aufrecht stehend oder angebunden entzündet, oder sie werden haufenweis auf einen Stein gebracht und ihre Entzündung mit Hülfe eines langen Schwefelholzes bewirkt. Brillantfeuersätze sind nach Heumann:

|                       | roth |    | grün |   | gelb |    | blau | violett | weiss |
|-----------------------|------|----|------|---|------|----|------|---------|-------|
| Kaliumchlorat . . .   | 29·7 | 2  | 32·7 | 3 | —    | —  | 54·5 | 27      | —     |
| Strontiumnitrat . . . | 45·7 | 20 | —    | — | —    | —  | —    | —       | —     |
| Schwefel . . . . .    | 17·2 | 5  | 9·8  | 3 | 23·6 | 16 | —    | 20      | 8     |
| Holzkohle . . . . .   | 1·7  | 1  | 5·2  | — | 3·8  | 1  | 18·1 | —       | —     |
| Antimontrisulfid . .  | 5·7  | 2  | —    | — | —    | 4  | —    | —       | 12    |
| Bariumnitrat . . . .  | —    | —  | 52·3 | 8 | —    | —  | —    | —       | —     |
| Kaliumnitrat . . . .  | —    | —  | —    | — | 62·8 | —  | —    | 32      | 32    |
| Natriumnitrat . . . . | —    | —  | —    | — | 9·8  | 48 | —    | —       | —     |
| Kupferoxydammon . .   | —    | —  | —    | — | —    | —  | 27·4 | —       | —     |
| Kreide . . . . .      | —    | —  | —    | — | —    | —  | —    | 20      | —     |
| Kienruss . . . . .    | —    | —  | —    | — | —    | —  | —    | 1       | —     |
| Mennige . . . . .     | —    | —  | —    | — | —    | —  | —    | —       | 11    |

**Kaliumjodat** (Jodsaures Kalium),  $\text{KJO}_3$ , =  $\text{OK}.\text{JO}_2$ . Entsteht beim Lösen von Jod in warmer Kalilauge neben Kaliumjodid (S. 15), scheidet sich als schwer in Wasser lösliches Salz grösstentheils beim Erkalten und Verdampfen der Lösung aus, während leichter lösliches Jodid gelöst bleibt. Es lässt sich aus Jodechlorür mit Kaliumchlorat unter Chlorentwicklung gewinnen ( $\text{JCl} + \text{KClO}_3 = \text{KJO}_3 + \text{Cl}_2$ ): Wird zu unter Wasser befindlichem zerriebenen Jod so lange Chlor geleitet, bis es gelöst ist, dann Kaliumchlorat (für 100 Th. Jod = 96·4 Th. Chlorat) zugefügt und das Ganze erwärmt, so entwickelt sich reichlich Chlor und die darnach erkaltende Lösung scheidet Kaliumjodat aus (Henry).

Weisses, aus kleinen Würfeln bestehendes, in 11 Th. Wasser von  $19\cdot5^\circ$  lösliches Krystallpulver, das erst in höherer Temperatur als Kaliumchlorat Sauerstoff liefert und Jodid wird.

Aus seiner wässrigen Lösung fällt Silbernitrat weisses, wenig in Salpetersäure, leicht in Ammoniak lösliches Silberjodat (Unterschied von Kaliumchlorat); wird seine Lösung mit überschüssigem Zinkstaub eine Stunde lang gekocht, so wird es durch den frei werdenden Wasserstoff zu Kaliumjodid reducirt (Fleissner). Zink mit verdünnter Schwefelsäure reduciren daraus Jod ( $2\text{HJO}_3 + 5\text{H}_2 = \text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), ebenso verdünnte Schwefelsäure mit Kaliumjodid ( $\text{KJO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{KJ} = 3\text{J}_2 + 6\text{KHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), woran das Jodat leicht zu erkennen ist. Concentrirte Salzsäure bildet damit Jodpentaclorid ( $\text{KJO}_3 + 6\text{HCl} = \text{JCl}_5 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ), concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Salz, aber nicht die frei werdende Säure. Wird das Jodat mit Schwefel oder Kohle gemengt erhitzt, so erfolgt eine Detonation, jedoch schwächer als wenn Chlorat genommen ist. Nicht officinell.

**Kaliumbromat** (Bromsaures Kalium),  $\text{KBrO}_3$ , =  $\text{OK}.\text{BrO}_2$ . Entsteht beim Lösen von Brom in warmer Kalilauge neben Kaliumbromid (S. 27), scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung zum Theil aus, während das Bromid gelöst bleibt. Bildet sich aus Kaliumbromid, wenn eine alkalische Lösung des-



selben mit Chlor behandelt wird ( $\text{KBr} + 6\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 = \text{KBrO}_3 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ), scheidet sich grösstentheils aus (Stas), und kann auf die eine oder andere Weise erhalten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein gewonnen werden.

Kleine, weisse, hexagonale Tafeln, oder dem Würfel sehr ähnliche Rhomboëder, die in 15·6 Th. Wasser von 19·5° löslich sind.

Es hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Chlorat: Beim Erhitzen giebt es Sauerstoff und Bromid, mit Kohle und Schwefel gemengt erhitzt verpufft es heftig, sogar beim Reiben allein verpufft es leicht. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Silbernitrat weisses, in Salpetersäure fast unlösliches, in Ammoniak lösliches Silberbromat; bei einstündigem Kochen seiner wässrigen Lösung mit überschüssigem Zinkstaub wird es zu Kaliumbromid reducirt (Fleissner). Zink mit verdünnter Schwefelsäure machen daraus Brom frei, ebenso verdünnte Schwefelsäure mit Kaliumbromid, woran das Bromat zu erkennen ist. Concentrirte Salzsäure, ebenso concentrirte Schwefelsäure zersetzen es ähnlich wie das Chlorat unter Bromentwicklung. Von Kaliumchlorat unterscheidet es sich durch die Reaction mit Silbernitrat, vom Kaliumjodat durch die Entwicklung rothgelben Bromdampfs beim Zusammentreffen mit concentrirter Schwefelsäure. Nicht officinell.

Kaliumsulfat, Kali sulfuricum (Schwefelsaures Kali, Schwefelsaures Kalium),  $\text{K}_2\text{SO}_4 = (\text{OK})_2\text{SO}_2$ . Dies in der Pharm. germ. aufgenommene neutrale Salz der zweibasischen Schwefelsäure ist schon im 14. Jahrhundert angeblich aus Rückständen von der Salpetersäurebereitung dargestellt worden, welche bei Verwendung von Kalisalpeter und Schwefelsäure hinterbleiben. Die Verarbeitung dieser Rückstände auf Kaliumsulfat lehrte in der Mitte des 17. Jahrhunderts Georg Bussius; er nannte das erhaltene Salz „Holstein'sche Panacee, Panacea holsatica“; 1634 aber lehrte Oswald Croll das Salz durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Weinsteinsalz (Potasche), später Tachenius durch Zersetzung von Eisenvitriol mit Potasche darstellen. Letzterer nannte es Tartarus vitriolatus, Schröder und Mynsicht bezeichneten es als Arcanum duplicatum, weil sie es als Verbindung eines alkalischen und eines sauren Salzes ansahen, deren Zersetzung ein Geheimniss sei. Erst Stahl wies 1718 die Identität dieser in verschiedener Weise dargestellten Salze nach.

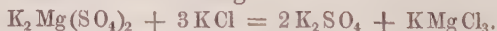
Kaliumsulfat ist in der Nähe einiger Vulkane aufgefunden, kommt natriumhaltig als Glaserit in der Lava des Vesuvs vor, ferner in Mineralwässern, im Meerwasser, in Salzlagern meist in Verbindung mit anderen Salzen, so im Abraumsalz von Stassfurt und Kalusz (Gallizien) als Kainit,  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , in Verbindung mit Sulfaten des Natriums, Calciums, Magnesiums (S. 7); es ist im Pflanzen- und Thierreich enthalten, daher in Thier-, namentlich Pflanzenaschen, oft in bedeutender Menge in der aus letzteren dargestellten Potasche.

Um es aus den bei der Salpetersäurefabrikation aus Kalisalpeter bleibenden Rückständen zu gewinnen (I. 463) wird deren heisse concentrirte wässrige Lösung wenn nöthig erst mit Potasche neutralisirt, dann zur Krystallisation verdampft, und das auskrystallisirte Salz durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Zur Gewinnung aus den in kaltem Wasser schwer löslichen Rückständen, welche beim Uebergiessen der Potasche zwecks ihrer Reinigung mit gleichviel kaltem Wasser hinterbleiben und hauptsächlich Kaliumsulfat sind, werden sie in siedendem Wasser gelöst; die Lösung wird durch Verdampfen zur Krystallisation gebracht. Ueber die Gewinnung des Kaliumsulfats aus Kelpplauge als Nebenproduct bei der Jodfabrikation s. Bd. I. 239.

Viel Kaliumsulfat wird aus den Abraumsalzen der grossen Steinsalzlager von Stassfurt und Kalusz dargestellt. Früher wurde in Stassfurt das aus Carnallit dargestellte Kaliumchlorid (S. 13) direct in Flammöfen mit Schwefelsäure zersetzt ( $2 \text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$ ), ganz ähnlich wie das Kochsalz zur Sodafabrikation; später wurde dort vorkommender Kieserit,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit aus Carnallit gewonnenem Kaliumchlorid zersetzt, beide wurden zu gleichen Theilen in heissem Wasser gelöst gemischt, die beim Erkalten der Mischung erst ausscheidenden Krystalle von Kaliummagnesiumsulfat (Schönit),  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ , von dem gelöst bleibenden Carnallit getrennt:



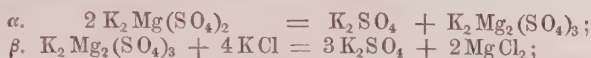
Dies Kaliummagnesiumsulfat wurde in gesättigter wässriger Lösung siedend zu fein krystallisirtem Kaliumchlorid gesetzt, und das entstandene Kaliumsulfat gesammelt, was aus der bis  $40^\circ$  abgekühlten Lösung ausschied. Das später bei gänzlichem Erkalten der Lösung ausscheidende war mit Kaliummagnesiumsulfat und Carnallit verunreinigt:



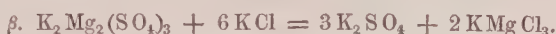
Die Gewinnung aus Kieserit hat sich jedoch für Stassfurt nicht lohnend erwiesen, weil hier die Kieserite vortheilhafter zur Glaubersalzfabrikation verwendet werden können; man ist wieder zur Zersetzung von Chlorid mit Schwefelsäure zurückgekehrt. Dagegen ist in Kalusz die Verarbeitung des Kainits auf Kaliumsulfat vortheilhaft, der dort in mächtigeren Lagern als in Stassfurt vorkommt und nicht so gut wie hier zu landwirthschaftlichen Zwecken verwendet werden kann. Dort verwandelt man den Kainit durch längeres Liegenlassen in feuchter Luft in Kaliummagnesiumsulfat, wobei leicht zerfliessliches Magnesiumchlorid abfliesst:



Dies Kaliummagnesiumsulfat zersetzt sich schon beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in fast zur Hälfte ausscheidendes Kaliumsulfat und gelöst bleibendes Kaliumdimagnesiumsulfat; doch auch letzteres wird in feinkörnig ausscheidendes Kaliumsulfat durch Zusatz von 4 oder 6 Molekülen möglichst reinen, namentlich kochsalzfreien Kaliumchlorids umgesetzt, während Magnesiumchlorid oder Carnallit gelöst bleiben:



oder



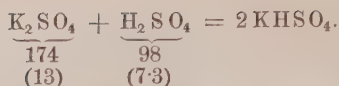
Das gesammte, von der Lösung durch Centrifugen getrennte Kaliumsulfat wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein gewonnen.

Kaliumsulfat bildet kleine, harte, farblose, durchscheinende, oft krustenförmig vereinigte rhombische Prismen oder Pyramiden von 2·648 spec. Gew. bei 16°; es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt schwach bitterlich-salzig, verknistert etwas beim Erhitzen, schmilzt unzersetzt bei starker Rothgluth, erstarrt wieder beim Erkalten krystallinisch, verdampft wenig bei Weissgluth. Löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Weingeist, Kalilauge von 1·35 spec. Gew.; beim Lösen in Wasser sinkt dessen Temperatur etwas, die Lösung reagirt neutral. 100 Th. Wasser lösen nach Gay-Lussac:

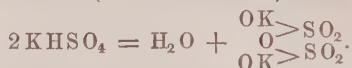
|        |       |       |       |                 |
|--------|-------|-------|-------|-----------------|
| bei 0° | 12·7° | 49°   | 64°   | 101·5°          |
| 8·36   | 10·57 | 16·91 | 19·29 | 26·33 Th. Salz. |

Aus seiner Lösung in heisser concentrirter Schwefelsäure krystallisiren beim Erkalten je nach der Menge der Säure verschiedene saure Salze, Kaliumhydrosulfate, deren Zusammensetzung die Formeln  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2$  ausdrücken. Von diesen ist das

Kaliumhydrosulfat (Saure schwefelsaure Kalium, Monokaliumsulfat),  $\text{KHSO}_4$ , =  $\text{OK.OH.SO}_2$ , hervorzuheben, das schon 1754 von Rouelle krystallisirt erhalten und für ein mit Schwefelsäure chemisch verbundenes neutrales Salz angesehen ist. Feinfaserig krystallisirt findet es sich in der Grotte del Solfa bei Neapel, als weisse, feste Masse bleibt es bei der Bereitung reiner Salpetersäure aus Kalisalpeter mittelst Schwefelsäure zurück (I. 462); es entsteht beim Erhitzen von 13 Th. Kaliumsulfat mit 8 Th. concentrirter Schwefelsäure, krystallisirt beim Erkalten der Lösung aus und lässt sich aus wenig Wasser umkrystallisiren:



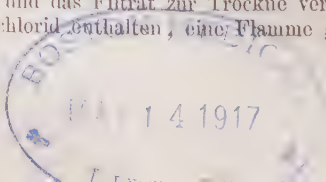
Es erscheint in kleinen, weissen, rhombischen, tafelförmigen Krystallen, die sauer und salzig schmecken, in 2 Th. Wasser von 20° unzersetzt löslich sind; die sauer reagirende Lösung enthält aber nach Zusatz von mehr Wasser neutrales Kaliumsulfat und Schwefelsäure. Es schmilzt bei etwa 200° unzersetzt, die Schmelze erstarrt beim Erkalten krystallinisch, die Krystalle sind monoklin; bei etwa 400° verliert es Wasser und geht in Kaliumpyrosulfat (Kaliumdisulfat) über (I. 392):



Das Kaliumpyrosulfat, welches auch beim Einwirken von Schwefeltrioxyd auf erhitztes Kaliumsulfat entsteht ( $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), bei etwa 600° sich wieder in Sulfat und Schwefeltrioxyd zersetzt, löst sich in heisser stark rauchender Schwefelsäure, und beim Erkalten krystallisirt ein Kaliumhydropyrosulfat,  $\text{KHS}_2\text{O}_7$ , aus, das an der Luft nicht raucht, bei 168° schmilzt und erkaltend zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt (Schultz-Sellack).

Zu erkennen ist Kaliumsulfat und -hydrosulfat wie Kaliumsalze und Schwefelsäure; zu bemerken ist nur, dass das Kalium im Hydrosulfat mit Weinsäure nur nach dem Neutralisiren seiner wässrigen Lösung erkannt werden kann, weil das damit zu bildende Kaliumhydrotartrat in Schwefelsäure löslich ist. Wird Kaliumsulfat mit 2 Th. Kohlenpulver gemengt in einem bedeckten Tiegel lange geglühet, so wird es Kaliummonosulfid unter Entwicklung von Kohlenoxydgas ( $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{C} = \text{K}_2\text{S} + 4\text{CO}$ ), der erkaltete Glührückstand erzeugt mit Wasser befeuchtet auf einer Silbermünze einen braunen Silbersulfidfleck und entwickelt beim Uebergiessen mit Salzsäure Wasserstoffsulfidgas.

Zu prüfen ist Kaliumsulfat auf Kaliumhydrosulfat: Es darf bei 110° getrocknet beim Erhitzen in einem bedeckten Tiegel bis fast zur Rothgluth nicht an Gewicht verlieren, seine wässrige Lösung darf nicht sauer reagiren; auf Nitrate: Seine durch einen Tropfen Indigolösung gebläute Lösung darf nach Zusatz von reiner Schwefelsäure beim Erwärmen nicht entfärbt werden; auf Chloride: Ihre Gegenwart würde Trübung seiner wässrigen Lösung durch Silbernitrat verathen; auf Calcium- und Magnesiumsalze: Die wässrige Lösung darf weder durch Ammoniumcarbonat, noch durch Ammoniak und Natriumphosphat gefällt werden; auf Kupfer und Eisen: Sie würden aus wässriger Lösung des Salzes durch Ammoniumhydrosulfid als schwarze Sulfide gefällt werden; auf Natriumsalze: Durch mehrere Male wiederholtes Glähen des mit etwa 8 Th. Ammoniumchlorid gemischten Sulfats wird es in Chlorid verwandelt; die wässrige Lösung desselben wird mit nicht zu wenig Platinchlorid und etwas Weingeist versetzt, die vom ausgeschiedenen Kaliumplatinchlorid getrennte Lösung mit Wasserstoffsulfid gesättigt, der entstandene Niederschlag von Platinsulfid abfiltrirt, und das Filtrat zur Trockne verdampft: Der Rückstand würde event. Natriumchlorid enthalten, eine Flamme gelb färben, seine wässrige Lö-





sung würde durch Kaliumhydrometaantimonat weiss gefällt werden, unter dem Mikroskop krystallinisches Natriumhydrometaantimonat ausscheiden (I. 627).

In der Medicin findet Kaliumsulfat wenig Verwendung als abführendes Mittel, es ist ein Bestandtheil des Pulvis ipecacuanhae opiatum (Dower'sches Pulver); ausgedehnte Verwendung findet es dagegen in der Alaun-, Potasche- und Glasfabrikation, bei der Darstellung von Kaliumchromat, -jodid, -bromid und anderen Salzen.

Kaliumnitrit (Salpetrigsaures Kalium),  $\text{KNO}_2 = \text{OK} \cdot \text{NO}$ , ist nicht officinell, wird aber zur Darstellung von Aethyl- und Amylnitrit, sowie in der Analyse verwendet, ist das neutrale Salz der salpetrigen Säure, entsteht durch Reduction des geschmolzenen Kaliumnitrats mit Wasserstoff (Schwarz), beim Erhitzen von gesättigter Kaliumnitratlösung mit Zinkpulver (Stahlschmidt), beim Schmelzen des Kaliumnitrats mit Kaliumsulfid nach gleichen Molekülen neben Kaliumsulfat ( $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ) [Etard], schon beim Schmelzen und Erhitzen des Kaliumnitrats für sich unter Sauerstoffentwicklung, oder beim Schmelzen desselben mit Metallen, welche durch den frei werdenden Sauerstoff gleich oxydirt werden können. Kaliumnitrit war daher in geringer Menge dem früher in der Medicin gebräuchlichen getäfelten Salpeter, Nitrum tabulatum, beigemengt, der durch Schmelzen von Kalisalpeter und Austropfen aus der feinen Oeffnung eines Thonpfeifenkopfs auf eine Metallplatte erhalten wurde. Am besten wird es dargestellt, wenn man 1 Th. Salpeter in einem eisernen Tiegel schmilzt, dazu nach und nach unter Umrühren 2 Th. gekörntes Blei setzt, dann das Ganze eine Zeit lang dunkelrothglühend erhält ( $\text{KNO}_3 + \text{Pb} = \text{KNO}_2 + \text{PbO}$ ). Den in einem eisernen Mörser ausgegossenen Inhalt des Tiegels zieht man mit Wasser aus, neutralisirt den filtrirten Auszug mit Schwefelsäure, da er stets neben Kaliumnitrit auch aus dem Nitrat entstandenes Kali gelöst enthält, verdampft ihn ziemlich weit und stellt ihn mit 1 bis 1.5 Vol. Weingeist vermischte zum Erkalten hin, damit sich unzersetztes Nitrat und gebildetes Sulfat ausscheiden können. Dann wird die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet, das zurückbleibende Kaliumnitrit geschmolzen, in Stangenformen oder auf Eisenblech ausgegossen und erkaltet sogleich in gut schliessende Gläser gebracht.

Kaliumnitrit wird auch gewonnen, wenn das beim Erwärmen von 2 Th. Stärkmehl mit 8 Th. Salpetersäure und 8 Th. Wasser entwickelte Stickstofftri- und -dioxyd erst durch eine grosse leere Flasche, dann in 5 Th. Kalilauge von 1.2 spec. Gew. geleitet, und die von etwa ausgeschiedener Kieselerde und Thonerde abfiltrirte Lösung zur Trockne verdampft wird (Fresenius).

Aus heisser concentrirter Lösung scheidet sich das Nitrit beim Erkalten in undeutlichen kleinen Krystallen aus, sonst erscheint es in weissen Stücken oder Stangen; es zerfliesst in feuchter Luft, löst sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Weingeist. Sein Verhalten beim Erhitzen auf Kohle, gegen Säuren, sowie seine Erkennung s. Bd. I. 456.

Kaliumnitrat, Kali nitricum (Salpetersaures Kali, Salpetersaures Kalium, Kalisalpeter),  $\text{KNO}_3$ , =  $\text{OK}.\text{NO}_2$ . Dies von Geber schon im 8. Jahrhundert gekannte Salz, welches in der lateinischen Uebersetzung seiner Schriften „sal petrae“ oder „sal petrosus“ genannt wird, und noch im 16. Jahrhundert von Raymundus Lullus als „sal nitri“ von dem von den Römern „nitrum“ genannten Natriumcarbonat unterschieden ist, wurde gegen Ende des 16. Jahrhunderts als „nitrum“ bezeichnet, nachdem für Natriumcarbonat der Name mineralisches Alkali gewählt war. Eine Darstellung des Salzes, das Salpetersieden, beschrieb Agricola im 16. Jahrhundert, seine Zusammensetzung erkannte Boyle 1667 dadurch, dass er es aus Salpetersäure und fixem Alkali darstellte; mit der Ermittlung seiner Constitution und Eigenschaften haben sich Lemery, sehr ausführlich Thomson, Wollaston, Longchamp beschäftigt.

In mehreren warmen Ländern, namentlich in Spanien, Ungarn, Aegypten, Persien, Bengalen findet sich Kalisalpeter in der Nähe menschlicher Wohnungen in und auf dem Boden, welcher mit dem abfliessenden Harn der Bewohner und ihres Viehes getränkt wird und zugleich Verwitterungsproducte feldspathhaltiger Gesteine enthält. Hier finden sich die zur Salpeterbildung nöthigen Materialien unter den dafür günstigsten Bedingungen. Sie erfolgt nämlich, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Kaliumverbindungen unter Zutritt von Feuchtigkeit und warmer Luft verwesen; ihr Stickstoff wird erst in Ammoniak verwandelt, allein dies wird bei Gegenwart von Basen durch ozonisirten Sauerstoff oxydirt, Ammoniumnitrat und -nitrit entstehen neben Wasserstoffsuperoxyd, letzteres oxydirt auch das Nitrit zu Nitrat, und sämmtliches Ammoniumnitrat giebt mit den Kaliumverbindungen der verwitterten Gesteinen Kaliumnitrat (I. 290 und 460). Der im lockeren Boden gebildete Salpeter wird von dem nicht häufig fallenden Regenwasser gelöst, capillarisch tritt die Lösung an die Oberfläche des Bodens, und hier wittert der Salpeter um so leichter aus, je rascher die Verdunstung der Lösung in dem warmen Klima erfolgt.

Salpeter ist übrigens auch in gewissen Pflanzen enthalten, wie schon Lemery 1713 angab, namentlich im Saft von *Amaranthus*, *Borago*, *Nicotiana*, *Datura* u. A.; künstlich ist er aus

Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat mit Salpetersäure, aus Kalium und concentrirter Salpetersäure darzustellen; bei letzterer Darstellung entzündet sich der austretende Wasserstoff und verbrennt mit einem Theil des entweichenden Kaliums mit purpurvioletter Flamme unter heftiger Verpuffung.

Zur Gewinnung des ostindischen Rohsalpeters, Dhouah, sammelt jahraus jahrein eine eigene Klasse der Eingeborenen Bengalens, die der Sorawallahs, etwa alle 7 bis 10 Tage den in Abzugseanälen und an Lehmwänden der Wohnungen und Ställe ausgewitterten Salpeter, ebenso die oberen Schichten von Schlamm- und Dunghaufen, laugt sie in irdenen Gefässen mit Wasser aus, lässt die concentrirte, geklärte, Lauge in flachen Schalen an der Sonne im heissen Winde verdunsten und gewinnt dabei zuerst auskrystallisirenden Salpeter, aus der von ihm getrennten Mutterlauge bei weiterem Verdunsten Kochsalz. Stellenweis wird die Salpetererde nach Zusatz von Holzasche mit Wasser ausgezogen. Durch das in letzterer enthaltene Kaliumcarbonat werden die gelösten Nitrate des Calciums und Magnesiums zersetzt, in unlösliche Carbonate verwandelt, die geklärte Lösung wird zur Krystallisation gebracht. Der so gewonnene Rohsalpeter, der bis 70 Proc. Kaliumnitrat enthält, wird theilweis schon an Ort und Stelle durch Umkrystallisiren gereinigt, in Kalmece verwandelt und im Lande selbst als Kühlmittel verwendet, zum grösseren Theil aber zu weiterer Reinigung nach Europa exportirt (Stevenson).

Wie in Indien wird in einigen Gegenden Persiens, Spaniens, besonders in Ungarn zwischen Theiss und Marosch bei Debreczin Salpeter gewonnen. Hier liegen auf mässig hohen Hügeln grosse Ortschaften, die Grundstücke ihrer Bewohner sind von Düngernhaufen begrenzt, sie werden durch Regen ausgelaugt, dabei ihre stickstoffhaltigen Stoffe dem kalkhaltigen Pusstaboden zugeführt, in dem die Nitratbildung erfolgt. Es genügt am Abhange der Hügel feste Plätze anzulegen, sie zeitweilig mit Holzasche zu bestreuen und zu lockern, um in bestimmten Zwischenräumen den am Boden auswitternden Salpeter und salpeterreiche Erde zusammen kehren (Kehrsalpeter), und durch Auslaugen desselben mit Wasser reineren Salpeter gewinnen zu können.

Hauptsächlich wird Salpeter zur Schiesspulverfabrikation gebraucht. Mit der Einführung des Schiesspulvers für Schusswaffen im 14. Jahrhundert steigerte sich die Nachfrage nach Salpeter, der eingeführte deckte in Europa den Bedarf bald nicht mehr, er wurde künstlich in sogenannten Salpeterplantagen dargestellt. Stickstoffhaltige thierische Stoffe, auch mit Harn getränkter Boden aus Viehställen, wurden mit lockerem kalkhaltigem Mergel-

boden, mit Bauschutt, Holzasche und anderen kali- und kalkhaltigen Stoffen gemengt in grosse Haufen gebracht, welche im Freien liegend, aber vor Regen geschützt, ab und zu mit Mistjauche und Blut übergossen und umgestochen wurden. Langsam schritt die Verwesung der organischen Stoffe fort, erst nach 2 bis 3 Jahren war der Salpeterbildungsprocess im Haufen beendet. Er wurde aber so geregelt, dass er sich nicht im ganzen Haufen gleichmässig vollzog, sondern dass an einer Seite, oder der Oberfläche die Erde „reif“ wurde. Sie allein wurde dann gesammelt, mit möglichst wenig Wasser ausgelaugt, die Lauge aber vor dem Verdampfen mit Potaschelösung versetzt, um gelöstes Calcium- und Magnesiumnitrat unter Abscheidung von Carbonaten in Kaliumnitrat umzusetzen, die Lauge zu brechen. Sie enthielt neben Kaliumnitrat auch Kalium- und Natriumchlorid. Da

|                    |        | Kaliumnitrat: | Kaliumchlorid: | Natriumchlorid: |
|--------------------|--------|---------------|----------------|-----------------|
| 100 Th. Wasser bei | 0° =   | 13.3 Th.      | 28.5 Th.       | 35.5 Th.        |
| „                  | 100° = | 247 „         | 57 „           | 39.9 „          |

lösen, Kaliumnitrat also in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich ist, Kalium- und Natriumchlorid in heissem Wasser weniger leicht, in kaltem dagegen viel leichter löslich sind als Kaliumnitrat, so schied sich aus der Lauge schon in Siedhitze beim Verdampfen bis zur Salzhaut der grösste Theil der Chloride aus, und nach Entfernung derselben krystallirte aus ihr beim Erkalten Kaliumnitrat aus, während die „Heck- oder Altlauge“ den Rest der Chloride gelöst behielt.

Diese Salpeterfabrikation war sehr theuer, da die Plantagen bei Bedarf nicht transportfähiger thierischer Abfälle meistens in der Nähe volkreicher Städte auf theuerem Terrain angelegt werden mussten, die Salpeterbildung verhältnissmässig langsam erfolgte. Daher wurde sie eingeschränkt und bald namentlich in Deutschland ganz aufgegeben, als man zur Zeit des Krimkrieges 1854 Chilisalpeter (Natriumnitrat) in Kaliumnitrat umsetzen, Conversionssalpeter fabrikmässig darstellen lernte. Anfangs zersetzte man Chilisalpeter mit Kalilauge, löste ihn siedend heiss in dieser auf, erhielt beim Erkalten krystallisirtes Kaliumnitrat, während Natriumhydroxyd gelöst blieb (Nöllner). Dann wandte man dazu Kaliumcarbonat an, brachte concentrirte Lösungen beider Salze zusammen zum Sieden, entfernte das dabei ausscheidende wasserarme Natriumcarbonat und liess aus der erkaltenden Lösung Kalisalpeter krystallisiren (Gentele). Dass auch das in roher Potasche enthaltene Kaliumchlorid an der Bildung von Kaliumnitrat theilnahm war bekannt; man wusste, dass beim Mischen siedender Lösungen beider Salze bei gewisser Concentration die grösste Menge des gebildeten Kochsalzes ausschied,



nach ihrer Entfernung Kalisalpeter aus der erkaltenden Lösung auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit auskrystallisirte. Als daher 1860 die Abraumsalze von Stassfurt, später die von Kalusz, zur Gewinnung eines guten und billigen Kaliumchlorids benutzt wurden, verwendete man dieses bald ausschliesslich zur Umsetzung des Chilisalpeters; dies Verfahren verdrängte jedes andere und wurde bald allgemein befolgt. Man löst gleiche Moleküle Natriumnitrat und Kaliumchlorid (85 : 74·5), oder die darnach berechneten Mengen von etwa 90procentigem Chilisalpeter und 80procentigem Kaliumchlorid in siedendem Wasser, verdampft die kurze Zeit gekochte Lösung bis 1·5 spec. Gew., entfernt das dabei ausfallende Kochsalz durch Aussoggen, und lässt die klare Lösung unter Umrühren erkalten, um kleine, aber deshalb um so reinere Krystalle von Kaliumnitrat zu gewinnen. Diese werden nach dem Abtropfen durch mehrstündiges Decken und Waschen mit Wasser von Kochsalz befreit, dann getrocknet; ebenso wird dem herausgeschöpften Kochsalz ein anhängender Rest von Kaliumnitrat durch Verdrängen mit Wasser entzogen.

Die Reinigung des Rohsalpeters, der 15 bis 20 Proc. fremde Salze enthält, geschieht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Man löst ihn in so wenig siedendem Wasser, dass gleich der grössere Theil seiner fremden Salze ungelöst bleibt, trennt sie von der Lösung, versetzt diese mit Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction, um darin enthaltene Nitate von Calcium und Magnesium zu zersetzen, lässt sie dann mit etwas Leimlösung vermischt zur Klärung aufkochen, die heisse Lösung aber nach dem Abschäumen beim Erkalten noch vor Beginn einer Krystallisation fortwährend umrühren, damit sich Salpetermehl ausscheidet, das nicht so leicht wie grosse Krystalle unreine Mutterlauge einschliesst. Es wird in Kästen mit durchlöcherten Böden gebracht, erst mit Salpeterlösung, später mit Wasser abgewaschen, bis das Abfliessende chlorfrei ist, durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Bei kleineren Mengen kommt es in eine Zuckerhutform, deren Oeffnung mit Baumwolle lose verstopft ist; man lässt erst die Mutterlauge gut abtropfen, legt dann auf das Salz Fliesspapier, so dass dessen Ränder an der Formwand hinaufragen, giesst einige Centimeter hoch reines Wasser darauf und lässt es langsam durch das Salz sickern, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Darauf wird das Salz auf Papier ausgebreitet an einem warmen Ort ausgetrocknet.

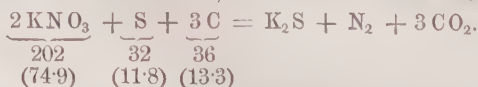
Kaliumnitrat erscheint als weisses Krystallmehl, oder in farblosen, durchscheinenden, gestreiften rhombischen Prismen oder Pyramiden, krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner Lösung

in Rhomboëdern, in welche auch ein rhombischer Krystall beim Erhitzen bis nahe zum Schmelzen zerfällt, das Kaliumnitrat ist also dimorph. Es schmeckt scharf, bitterlich, kühlend, wirkt in grossen Gaben genommen giftig, ist geruchlos, hat 2·07 spec. Gew. (Page und Keightley), ist luftbeständig, schmilzt unzer setzt bei 352° (Carnelley), erstarrt beim Erkalten wieder zu einer weissen, undurchsichtigen, strahlig-krystallinischen Masse, aus der das frühere Nitrum tabulatum (Sal prunellae) bestand (S. 51). Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wird es unter Abgabe von Sauerstoff erst in Kaliumnitrit, dann in starker Glüh hitze, wenn auch nie ganz, in Kaliumoxyd und Kaliumdioxyd ver wandelt. Es löst sich in Wasser unter Abkühlung desselben (I. 309), wenig in wässrigem Weingeist, nicht in absolutem Alko hol, die wässrige Lösung reagirt neutral. 100 Th. lösen nach Mulder:

|                                      |                                      |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| bei 0° = 13·3 Th. KNO <sub>3</sub> . | bei 60° = 111 Th. KNO <sub>3</sub> . |
| 10° = 21·1 " "                       | 70° = 139 " "                        |
| 20° = 31·2 " "                       | 80° = 172 " "                        |
| 30° = 44·5 " "                       | 90° = 206 " "                        |
| 40° = 64·0 " "                       | 100° = 247 " "                       |
| 50° = 86·0 " "                       | 114° = 327·4 " "                     |

Wird Salpeter mit oxydirbaren unorganischen, oder mit or ganischen Stoffen zusammen erhitzt, so giebt er einen Theil sei nes Sauerstoffs an diese ab; die meisten Metalle werden dabei Oxyde (Zn, Cu u. a.), oder Säureanhydride (Mn, Cr u. a). Phos phor verbrennt auf Salpeterpulver liegend beim Entzünden sehr lebhaft; in der Löthrohrflamme auf Kohle erhitzt verpufft der Salpeter, die Flamme färbt sich violett und ein alkalisch reagir ender Rückstand (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) hinterbleibt. Wird ein Kohlen stückchen auf schmelzenden Salpeter geworfen, so entwickelt es unter Erglügen Kohlendioxydgas, kommt ein Schwefelstückchen dazu, so verbrennt es mit intensiv weissem Licht zu Kaliumsulfat. Ein Gemenge von 6 Th. Salpeter und je 1 Th. Schwefelblumen und Holzkohlenpulver verbrennt beim Entzünden rasch unter Hinterlassung von Kaliumsulfid, ist die Mischung aber durch Befeuchten mit Wasser und Trocknen gekörnt. so verpufft sie beim Entzünden äusserst lebhaft. Solche Mischung ist das

Schiesspulver, das seit Mitte des 14. Jahrhunderts in Europa im Ge brauch für Feuerwaffen ist, im Wesentlichen ein Gemisch von 75 Th. Kalium nitrat, 12 Th. Schwefel und 13 Th. Holzkohlenpulver ist. bei seiner momentanen Verbrennung Kaliumsulfid hinterlässt, Stickstoff und Kohlendioxyd entwickelt:



Doch ist der Zersetzungsprocess nicht ganz so einfach, Rauch und Verbrennungs rückstand enthalten neben Kaliumsulfid etwas Kaliumcarbonat, -sulfat und -thio-

sulfat, unter den Verbrennungsgasen finden sich ausser Stickstoff und Kohlendioxyd auch Kohlenoxyd, Wasserstoff, selbst Sumpfgas (Bunsen und Schischkoff). Es ist die Qualität der Verbrennungsproducte vom Druck abhängig, unter dem sie sich bilden (Karoly, Linck), je höher der Druck ist um so mehr Kohlendioxyd, um so weniger Kohlenoxyd entsteht (Abel und Nobel).

Wird Kaliumnitrat mit Kaliumcyanid gemischt erhitzt, so oxydirt es dieses mit heftigem Knall; mit Schwefelsäure übergossen giebt es Salpetersäure (I. 462), mit Kaliumhydrosulfat zusammengeschmolzen rothbraunes Stickstoffdioxydgas neben Sauerstoff und Wasserdampf ( $2 \text{KNO}_3 + 2 \text{KHSO}_4 = 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ); mehrere Male mit Ammoniumchlorid zusammengeschmolzen ist es in Kaliumchlorid verwandelt, ebenso bei mehrmaligem Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure und Eindampfen der Lösung; wird es mit gleichviel Zinkpulver und Eisenpulver gemengt mit concentrirter Natronlauge gemischt und gekocht, so entwickelt sich sein Stickstoff als Ammoniak (I. 434).

Zu erkennen ist das Kaliumnitrat ausser an seiner oxydirender Wirkung an seinem Verhalten gegen diejenigen Reagentien, durch welche Kalium (S. 10) und Salpetersäure (I. 474) erkannt werden. Die Menge des Kaliumnitrats im käuflichen Salpeter lässt sich in folgender Weise bestimmen: Man führt eine gewogene Menge desselben dadurch in Kaliumcarbonat über, dass man sie mehrere Male nach einander in einer Porcellanschale mit Oxalsäurelösung übergossen zur Trockne verdampft, und das dadurch entstandene Kaliumoxalat zuletzt glühet; die Menge des entstandenen Carbonats ist dann in seiner wässrigen Lösung wie bei Potasche angegeben durch Normalschwefelsäure maassanalytisch zu bestimmen; 100 Th. Kaliumcarbonat = 146.33 Th. Kaliumnitrat. Die Bestimmung setzt natürlich die Abwesenheit von Natriumnitrat im Salpeter voraus; unter derselben Voraussetzung können zur quantitativen Bestimmung des Kaliumnitrats auch die Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure von Fresenius, Schlösing, Schulze (I. 475 ff.) ausgeführt werden: 100 Th.  $\text{N}_2\text{O}_5$  = 187.03 Th.  $\text{KNO}_3$ .

Von empirischen Salpeterprüfungen, welche im Handel und in der Industrie, namentlich beim Ankauf von Rohsalpeter, vorgenommen werden, sind hervorzuheben:

1) Schwedische Prüfung (Schwarz): Beruht darauf, dass reiner Salpeter nach dem Schmelzen und Erkalten grobstrahligen Bruch zeigt und durchscheinend ist, schon bei 1.25 Proc. Kochsalz körnig und porcellanartig erscheint, bei 2.25 Proc. gar nicht mehr strahlig ist. Doch lässt sich bei den wenig bemerkbaren Abstufungen von grobstrahlig, körnig und dicht ein Schluss auf proportionale Kochsalzmengen nicht ziehen.

2) Oesterreichische Prüfung (Huss): Beruht darauf, dass gleiche Mengen Wasser von verschiedener Temperatur verschiedene, jedoch bestimmte Mengen Kalisalpeter unbekümmert anwesender Chloride zu lösen vermögen, und eine wässrige Salpeterlösung sofort Krystalle abzusetzen beginnt, sobald die Temperatur unter den Sättigungspunkt fällt. Man löst 40 Th. des zu prüfenden Salpeters in 100 Th. Wasser von 56°. ruht die Lösung fortwährend mit einem Thermometer und beobachtet genau, bei welcher Temperatur die ersten Krystalle erscheinen. Dies wird bei chemisch reinem Kaliumnitrat bei 25.3° eintreten, in dem Maasse später erfolgen, als der Salpeter fremde Salze ent-

hält. Aus einer von Huss aufgestellten Tabelle lässt sich aus diesem Krystallisationspunkt auf die Reinheit des Salpeters schliessen:

| Temperatur<br>Celsius-Grade | In Lösung Proc.<br>KNO <sub>3</sub> . | 100 Th. Salpeter<br>= Th. KNO <sub>3</sub> . | Temperatur<br>Celsius-Grade. | In Lösung Proc.<br>KNO <sub>3</sub> . | 100 Th. Salpeter<br>= Th. KNO <sub>3</sub> . |
|-----------------------------|---------------------------------------|--|------------------------------|---------------------------------------|--|
| 10.0                        | 22.27                                 | 55.7   | 18.2                         | 30.36                                 | 75.9   |
| 10.6                        | 22.80                                 | 57.0   | 18.8                         | 31.09                                 | 77.7   |
| 11.4                        | 23.36                                 | 58.4   | 19.4                         | 31.83                                 | 79.6   |
| 12.0                        | 23.92                                 | 59.8   | 20.0                         | 32.59                                 | 81.5   |
| 12.5                        | 24.51                                 | 61.3   | 20.7                         | 33.36                                 | 83.4   |
| 13.2                        | 25.12                                 | 62.8   | 21.3                         | 34.15                                 | 85.4   |
| 13.7                        | 25.71                                 | 64.3   | 21.8                         | 34.90                                 | 87.4   |
| 14.4                        | 26.32                                 | 65.8   | 22.5                         | 35.81                                 | 89.5   |
| 15.0                        | 26.96                                 | 67.4   | 23.1                         | 36.70                                 | 91.7   |
| 15.6                        | 27.61                                 | 69.0   | 23.7                         | 37.61                                 | 94.0   |
| 16.3                        | 28.27                                 | 70.7   | 24.4                         | 38.55                                 | 96.4   |
| 16.9                        | 28.95                                 | 72.4   | 25.0                         | 39.51                                 | 98.8   |
| 17.5                        | 29.65                                 | 74.1   | 25.3                         | 40.00                                 | 100.0  |

Diese Prüfung giebt befriedigende Resultate, wenn das während des Lösens etwa verdampfte Wasser wieder ersetzt wird, ferner die Lösung filtrirt wird, um mechanisch beigemengte, oder sonst unlösliche, die Krystallisation beschleunigende Stoffe zu entfernen, wenn endlich das anzuwendende Thermometer durch Versuche mit reinem Salpeter mit dem von Huss angewandten in Uebereinstimmung gebracht wird (Toel).

Zu prüfen ist Kaliumnitrat auf Chloride: Die wässrige Lösung darf durch Silbernitrat nicht (nicht zu sehr Pharm. germ.) getrübt werden; auf Sulfate: Die wässrige Lösung (1:20) darf durch Bariumchlorid nicht (nicht zu sehr Pharm. germ.) getrübt werden; auf Calciumsalze: Die wässrige Lösung darf auf Zusatz von Ammoniumoxalat weisses Calciumoxalat nicht ausscheiden; auf Magnesiumsalze: Die kalkfreie, oder vom Calciumoxalat getrennte Lösung darf mit Ammoniak und Ammoniumchlorid versetzt durch Zusatz von Natriumphosphat weisses Ammonmagnesiumphosphat nicht ausscheiden; auf Nitrit: Seine Anwesenheit verräth sich durch Bläuung von zugesetztem Stärkmehlkleister nach Zumischen von reinem Kaliumjodid und verdünnter Schwefelsäure (I. 457); auf Natriumsalze: Schon bei geringster Menge derselben wird der Salpeter in eine nicht leuchtende Flamme gehalten diese gelb färben. Wird er gepulvert mehrere Male mit 70procentigem Weingeist ausgekocht und der filtrirte Auszug verdampft, so hinterbleibt das gelöste Natriumsalz neben nur wenigem Kaliumnitrat; es kann durch die Flammenfärbung erkannt und quantitativ bestimmt werden, wenn man die concentrirte wässrige Lösung des Rückstandes mit Platinchlorid und etwas Weingeist versetzt, die vom ausgeschiedenen Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit durch Wasserstoffsulfid von Platin befreiet, vom gefällten Platinsulfid abfiltrirt zur Trockne verdunstet, den Rückstand gelinde glühet und wägt, es bleibt Natriumchlorid zurück (Flückiger).

In der Medicin findet Kaliumnitrat als kühlendes, harntreibendes, entzündungswidriges Medicament Verwendung; früher wurde es in Zeltchen ausgegossen als Nitrum tabulatum (S. 51) dispensirt; in der Pharm. germ. ist es aufgenommen, ist auch ein Bestandtheil einiger darin aufgenommener Präparate:



1) Pulvis temperans, Niederschlagendes Pulver, eine Mischung von 1 Th. Kaliumnitrat, 3 Th. Weinstein und 6 Th. Zucker;

2) Argentum nitricum cum Kali nitrico (s. Silbernitrat).

Es dient der Salpeter zu Kältemischungen (zur Kühlung von Wein ist er schon 1550 in Rom angewendet), zum Conserviren von Fleisch, weshalb er beim Einsalzen desselben zugesetzt wird und namentlich seine Farbe erhält; er wird in der Feuerwerkerei, zur Darstellung von Salpetersäure, Schiessbaumwolle, hauptsächlich zur Fabrikation von Schiesspulver verwendet; bei analytischen Untersuchungen ist er ein viel gebrauchtes Oxydationsmittel.

Einige mit Salpeter darzustellende Präparate sind:

Salpeterpapier, weisses, mit einer Lösung von 1 Th. Salpeter in 4 Th. Wasser getränktes und wieder getrocknetes Fliesspapier; es wird in der Weise mit Erfolg gegen Asthma verwendet, dass man ein Stück desselben in einem geschlossenen Zimmer verbrennt, in dem sich die Kranken befinden. Es entstehen bei seinem Verbrennen nach Vohl Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, Ammoniak, Cyan, Stickstoff, Wassergas, Kaliumcarbonat und -nitrit, von denen Kaliumcarbonat, Ammoniak, Cyan in der Luft verbreitet wirksam sein sollen.

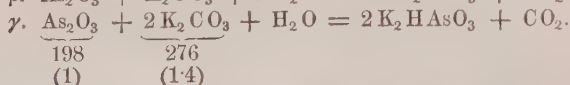
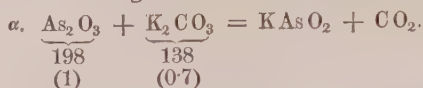
Knallpulver nach Glauber. Ein Gemisch von 3 Th. Salpeter, 2 Th. Kaliumcarbonat, 1 Th. Schwefel; es schmilzt beim Erhitzen in einem eisernen Schälchen, explodirt dann aber mit heftigem Knall, weil plötzlich das aus den beiden letzteren Bestandtheilen entstehende Kaliumsulfid durch den Salpeter unter Stickgasentwicklung oxydirt wird.

Schmelzpulver nach Glauber. Ein Gemisch von 3 Th. Salpeter und je 1 Th. Schwefel und Sägespänen, entwickelt beim Erhitzen solche Hitze, dass kleine Metallstücke in der schmelzenden Masse schmelzen.

Feuerlöschmittel nach Buchner. Ein in flachem Pappcylinder eingestampftes Gemenge von 60 bis 66 Th. Salpeter, 30 bis 36 Th. Schwefel und 3·5 bis 4 Th. Kohle, das beim Entzünden so reichlich Schwefeldioxydgas entwickelt, dass dies die Verbrennung unterdrückt.

Kaliumarsenit (Arsenigsäures Kalium). Es giebt mehrere Kaliumsalze der orthoarsenigen Säure, ein Kaliumsalz der metaarsenigen Säure, auch zwei Kaliumsalze der hypothetischen diarsenigen Säure (I. 557), welche zum Theil nur gelöst bekannt sind, zum Theil aus ihren wässrigen Lösungen durch Weingeist krystallinisch ausgeschieden werden können. Beim Lösen von Arsentrioxyd in möglichst wenig Kalilauge entsteht ein Salz, das aus der Lösung durch Weingeist krystallinisch fällt und der Formel  $\text{KH}_3\text{As}_2\text{O}_5$  entsprechend zusammengesetzt ist, Kaliumtrihydrodiarsenit. Wird dagegen Arsentrioxyd mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat erhitzt, so entsteht Kaliummetaarsenit,  $\text{KAsO}_2$ , =  $\text{OK.AsO}$ , zugleich Kaliumdihydroorthoarsenit,  $\text{KH}_2\text{AsO}_3$ , =  $\text{OK(OH)}_2\text{As}$ , und bei einem Ueberschuss von Kaliumcarbonat wahrscheinlich auch

Dikaliumhydroorthoarsenit,  $K_2HAsO_3$ ,  $=(OK)_2OH.As$ ,  
nach den Gleichungen:



Hiernach ist das in der Pharm. germ. aufgenommene Präparat

Liquor Kali arsenicosi, Fowler'sche Tropfen (Solutio arsenicalis Fowleri) eine wässrige Lösung von Kaliummetaarsenit, wahrscheinlich auch von Kaliumorthoarseniten und, wie schon aus ihrer alkalischen Reaction zu schliessen ist, von Kaliumcarbonat. Denn nach Vorschrift der Pharmakopoe werden 1 Th. Arsentrionyd und 1 Th. Kaliumcarbonat mit 1 Th. Wasser in einem Reagensglase bis zur Lösung gekocht, dazu etwa 40 Th. Wasser, und nach dem Erkalten der Mischung noch soviel Wasser gegossen, dass die Gesamtlösung 90 Th. beträgt. Für die Bildung von Metaarsenit allein ist nach Gleichung  $\alpha$  die vorgeschriebene Menge Carbonat zu gross, für die von Dikaliumhydroorthoarsenit allein nach Gleichung  $\gamma$  zu gering. 90 Th. Lösung enthalten 1 Th. Arsentrionyd als Salz gelöst.

Ursprünglich kam zu dieser Lösung, welche 1786 von Thomas Fowler in London als Heilmittel gegen hartnäckige Fieber und periodisches Kopfwel angewandt wurde, mit Sandelholz roth gefärbter Spiritus lavandulae compositus, später nach einigen Pharmakopoeen Spiritus angelicae compositus; jetzt wird sie ohne Zusatz von aromatischem Spiritus, der ein Schimmeln der Lösung verhüten sollte, dispensirt.

Kalium ist in der mit Salzsäure angesäuerten, durch Wasserstoffsulfid von Arsen befreiten Lösung wie S. 10, arsenige Säure in der Lösung wie Bd. I. 559 angegeben nachzuweisen; ihr Gehalt an Arsentrionyd ist maassanalytisch durch Jodlösung zu ermitteln, deren Jod das Arsenit in alkalischer Lösung in Arsenat verwandelt (I. 216). Zur Ausführung dieser Bestimmung verdünnt man 9 g des Präparates (= 0.1 g  $As_2O_3$ ) in einem Becherglase mit etwa 20 cbcm Wasser, löst darin 2 g krystallisiertes Natriumcarbonat, fügt einige Tropfen Stärkemehlkleister hinzu und lässt unter Umrühren aus einer Bürette  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung\*) so lange zufließen, bis die Mischung eben bleibend blau erscheint, also alles Arsenit in Arsenat verwandelt ist, eine Spur überschüssiges Jod mit dem Stärkemehl blaues Jodstärkemehl zu bilden beginnt. Werden bis dahin mehr oder weniger als 20.2 cbcm Jodlösung verbraucht, welche 0.1 g  $As_2O_3$  entsprechen, so ist darnach der Gehalt an Arsentrionyd zu berechnen und zu ändern (Process Bd. I. 216).

\*) 12.7 g Jod werden nebst 18 g Kaliumjodid mit Wasser zu 1 l gelöst; 1 cbcm = 0.0127 g J, = 0.00495 g  $As_2O_3$ .

Ist der Gehalt an Arsentrioxyd zu gering gefunden, so kann ein Theil des Arsenits durch Oxydation an der Luft in Arsenat umgewandelt, der Arsengehalt des Präparates also doch richtig sein: dann ist es auf Arsenat zu prüfen: Die Lösung würde bei seiner Anwesenheit nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure auf Zusatz von Magnesiamixtur (I. 528) gleich oder nach 12 Stunden weisses Ammonmagnesiumarsenat ausscheiden (I. 564).

**Kaliumarsenat** (Arsensaures Kalium). Wird Arsensäure in überschüssiger Kalilauge gelöst und die Lösung concentrirt, so krystallisirt Kaliumarsenat,  $K_3AsO_4$ , in kleinen zerfliesslichen Nadeln aus. In wässriger Lösung von 5 Th. Arsensäure und 4 Th. Kaliumhydroxyd ist ein Kaliumhydroarsenat,  $K_2HAsO_4$ , gelöst, es krystallisirt aber aus der Lösung schwer. Dagegen krystallisirt ein Kaliumdihydroarsenat,  $KH_2AsO_4$ , sehr gut; es ist als Macquer'sches Doppelsalz, oder Macquer's arsenikalisches Mittelsalz früher namentlich in England als äusserliches Medicament in Gebrauch gewesen, und durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Salpeter und weissen Arsenik, Lösen der Schmelze in Wasser und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation in grossen, tetragonalen, luftbeständigen Krystallen erhalten, die sich in Wasser leicht lösen, bei Rothglühhitze unter Wasserverlust schmelzen, giftig sind. Seine Lösung färbt Lackmuspapier roth, beim Trocknen erhält es aber seine blaue Farbe wieder. In der Färberei wird es zuweilen als Surrogat für Kuhkoth gebraucht. Nachweisung der Arsensäure s. Bd. I. 563.

**Kaliumantimonat** (Antimonsaures Kalium),  $KSbO_3$ , =  $OK.SbO_2$ . Bildet sich, wie schon Bd. I. 628 angegeben ist, unter Verpuffen beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Antimonpulver oder Antimontrisulfid mit 4 Th. Kalisalpeter, wobei sich das Antimon auf Kosten des Sauerstoffs vom Salpeter zu Pentoxyd oxydirt und dieses mit dem aus Salpeter entstandenen Kali zu Antimonat sich verbindet; bei Verwendung von Trisulfid ist in der Schmelze auch Kaliumsulfat. Nach dem Ausziehen der Schmelze mit kaltem Wasser bleibt das Antimonat zurück; es löst sich aber bei längerem Kochen mit Wasser auf, und beim Verdampfen dieser Lösung scheidet es sich erst als krystallinische, weiterhin als gummiartige Masse aus,  $2KSbO_3, 5H_2O$ .

Nimmt man viel weniger Salpeter auf die angegebene Menge Antimon, resp. Trisulfid, so fehlt es beim Schmelzen an Sauerstoff, das Antimon kann nur zu Trioxyd oxydirt werden, das mit dem gebildeten Kali nur Antimonit,  $KSbO_2$ , bildet. Von der Menge des angewandten Salpeters hängt es also ab, ob Antimonat, oder Antimonit, oder ein Gemenge beider entsteht; ein solches war es, was Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert darstellte, dessen Bereitung im vorigen Jahrhundert

Neumann, Wiegleb, Hagen kennen lehrten, das in alten Pharmakopöen als

Stibium s. Antimonium oxydatum album (Stibium s. Antimonium diaphoreticum, Kali stibicum s. Kali stibiosi-stibicum) aufgenommen war, und als schweisstreibendes Medicament Verwendung fand. Zu seiner Darstellung wurden 1 Th. Antimontrisulfid und 3 Th. Salpeter in kleinen Portionen in einen zu bedeckenden glühenden Tiegel eingetragen, die verpuffte Masse noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang geglüht, jedoch nicht geschmolzen. Die erkaltete gepulverte Masse hiess Antimonium diaphoreticum non ablutum, ungewaschener schweisstreibender Spiessglanz; sie bestand aus Kaliumantimonat und -antimonit, aus Kaliumsulfat, -nitrat und -nitrit. Wurde sie aber noch heiss in siedendes Wasser gebracht, zu wiederholten Malen mit heissem Wasser ausgewaschen, so wurden dadurch Kaliumsulfat, -nitrat und -nitrit gelöst, das Kaliumantimonat zum Theil in Kaliumhydroantimonat,  $K_4H_2(SbO_3)_6$ ,  $9H_2O$ , verwandelt, welches zusammen mit Kaliumantimonit ungelöst blieb, und nach mehrmaligem Schlemmen getrocknet Antimonium diaphoreticum ablutum, gewaschener schweisstreibender Spiessglanz hiess. Wurde dieses Präparat nun gar noch nach Libavius Vorschlage mit Säuren behandelt, so war ihm das Alkali mehr oder weniger entzogen, es bestand schliesslich aus Antimonoxyd-Antimonsäure.

Das Kali stibicum der Pharm. Boruss. Ed. VII war ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser unlöslich, in concentrirten Säuren, auch mit Weinstein zusammen in Wasser löslich, es schmolz erst in Weissglühhitze, wirkte nicht brechennerregend.

Wird Kaliumantimonat, am besten das gummiartige, mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung verdampft, so scheidet sich Kaliummetaantimonat,  $K_4Sb_2O_7$ ,  $= (OK)_4O.(SbO)_2$ , in warzigen, zerfliesslichen Krystallen aus, die durch kaltes Wasser in Kaliumhydroxyd und pulveriges, körnig-krystallinisches Kaliumhydrometaantimonat,  $K_2H_2Sb_2O_7$ ,  $= (OK)_2(OH)_2O.(SbO)_2$ , zersetzt werden:

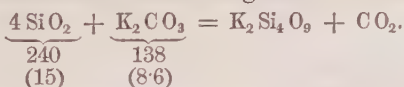


Die Darstellung des Kaliumhydrometaantimonats, welches ein specielles Reagens für Natrium ist, wurde schon Bd. I. 627 angegeben; es ist in kaltem Wasser schwer, in 40 bis 50° warmem leichter löslich, wird aber in Lösung bald in Kaliumantimonat verwandelt.



**Kaliumsilicat.** Werden gleiche Moleküle Kieselerde und Kaliumcarbonat zusammengeschmolzen, so entsteht unter Kohlendioxydgasentwicklung **Kaliummetasilicat**,  $K_2SiO_3$ , =  $(OK)_2SiO$  (I. 681); es bildet eine glasartige Masse, die an feuchter Luft zerfliesst, durch deren Kohlendioxyd allmählig in gallertartige Kieselsäure verwandelt wird und schliesslich zu einer sehr harten Masse eintrocknet. Dasselbe Kaliummetasilicat entsteht auch, wenn 1 Mol. Kieselerde mit mehr als 1 Mol. Kaliumcarbonat zusammengeschmolzen wird, es entsteht nie Kaliumorthosilicat, das gar nicht gekannt ist. Dass solche Schmelzen an der Luft zerfliessen wurde schon 1640 von van Helmont beobachtet, Glauber nannte die entstehende Flüssigkeit **Liquor silicus**, Kiesel-feuchtigkeit. Wird dagegen 1 Mol. Kieselerde mit weniger als 1 Mol. Kaliumcarbonat zusammengeschmolzen, so entstehen Kaliumsalze von Polykieselsäuren (I. 681); ein solches ist unter andern

**Kaliumtetrasilicat**,  $K_2Si_4O_9$ , =  $(OK)_2Si_4O_7$ , das zwar nicht an der Luft zerfliesst, aber leicht in Wasser löslich ist, sich dadurch von gewöhnlichem Glas, einem Alkali-Calciumsilicat, unterscheidet und deshalb 1818 von Fuchs, seinem Entdecker, **Wasserglas** genannt worden ist. Nach Fuchs schmilzt man 5 bis 6 Stunden ein Gemenge von 15 Th. Quarzpulver, 10 Th. Potasche und 1 Th. Holzkohlenpulver; letzteres reducirt zum Theil das frei werdende Kohlendioxydgas zu Kohlenoxyd und befördert dadurch seine Austreibung aus der Schmelze:



Die glaseige schwarze Masse wird zerkleinert einige Zeit an der Luft liegen gelassen, damit fremde Salze auswittern; dann wird sie zur Entfernung derselben mit wenig kaltem Wasser abgespült, darauf mit siedendem Wasser übergossen und die leicht entstehende Lösung nach dem Filtriren zu einer gelblichen, fadenziehenden, syrupdicken Flüssigkeit verdampft. Weingeist fällt aus concentrirter Lösung gallertartiges, in Wasser vollständig lösliches Tetrasilicat; die auf Papier oder Glas gestrichene Lösung trocknet zu einem glänzenden, bald matt werdenden Ueberzug ein.

Nachweisung des Kaliumtetrasilicats (**Wasserglas**) s. Bd. I. 684. Wasserglas findet in Kunst und Industrie Verwendung, jedoch jetzt mehr als dieses Kaliwasserglas das Natronwasserglas, ein Natriumsilicat (s. dieses).

**Kaliumcarbonat** (Kohlensaures Kalium),  $K_2CO_3$ , =  $(OK)_2CO$ , das neutrale Salz der zweibasischen hypothetischen

Kohlensäure, war schon im Alterthum gekannt und gebraucht, wurde wegen seiner Feuerbeständigkeit fixes Alkali, nach seiner Gewinnung durch Auslaugen der Holzasche mit Wasser fixes Laugensalz, und zum Unterschiede von Natriumcarbonat, dem mineralischen Laugensalz, vegetabilisches Laugensalz genannt (S. 6); nach seiner Darstellung aus Weinstein hiess es auch Weinsteinsalz, nach seiner Bildung beim Verpuffen von Weinstein mit Salpeter Nitrum alkalisatum. Bohn stellte es 1696 krystallisirt dar, mit seiner Darstellung und Untersuchung beschäftigten sich Vauquelin, Longchamp, Dalton, Ure u. A.

Das Kaliumcarbonat kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor, aber es entsteht: Beim Erhitzen von Kalium in Kohlendioxydgas unter Abscheidung von Kohle ( $2K_2 + 3CO_2 = 2K_2CO_3 + C$ ); beim Einwirken von Kohlendioxyd auf Kaliumhydroxyd neben Wasser ( $CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$ ); beim Verbrennen organisch-saurer Kaliumsalze, bei Luftabschluss unter Abscheidung von Kohle, Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen, z. B. von Weinstein (S. 9), von Kaliumacetat ( $2KC_2H_3O_2 = K_2CO_3 + C_2 + CH_4 + H_2O$ ). Daher ist Kaliumcarbonat ein Bestandtheil der meisten Pflanzenaschen, beim Verbrennen der in den Pflanzen enthaltenen Kaliumsalze organischer Säuren gebildet. Es entsteht ferner beim Erhitzen vieler organischer Stoffe mit oxydirend wirkenden Kaliumverbindungen, z. B. beim Verpuffen von Weinstein mit Salpeter, beim Schmelzen von Oxalsäure mit der Hälfte ihres Gewichts Kalisalpeter (Smith), beim Erhitzen von Holzspänen mit Kaliumhydroxyd in Flammöfen.

In der Pharm. germ. sind drei durch Reinheit verschiedene Kaliumcarbonate aufgenommen, ausserdem eine wässrige Lösung des reinen Salzes:

a) Rohes kohlensaures Kali, Kali carbonicum crudum (Rohe Potasche, Cineres clavellati). Die Potasche des Handels besteht durchschnittlich aus 60 bis 70 Proc. Kaliumcarbonat, 8 bis 15 Proc. Kaliumchlorid, 8 bis 20 Proc. Kaliumsulfat, zuweilen enthält sie Kaliumhydroxyd, immer schwankende Mengen von Silicaten, Kochsalz, Soda, Thonerde, Sand, Wasser. Bis vor 25 Jahren wurde sie ausschliesslich aus Holzasche gewonnen, seitdem auch aus Rübenmelasse, dem Schweiss der Schafwolle, seit etwa 15 Jahren wird sie in immer grösserer Menge aus dem Kaliumchlorid und Kaliumsulfat der Stassfurter Abraumsalze dargestellt.

Die zur Potaschefabrikation anzuwendenden Aschen müssen von Landpflanzen stammen, welche viel organischsaure Kalium-

salze, möglichst wenig Kieselsäure und Phosphorsäure enthalten; denn erstere geben beim Verbrennen der Pflanzen das Carbonat, letztere würden dasselbe gleich wieder in Silicat resp. Phosphat umsetzen. Der Kaliumgehalt variirt in denselben Pflanzen nach dem Boden, auf dem sie gewachsen sind, er ist verschieden in ihren einzelnen Theilen; saftreiche Pflanzen geben Aschen mit grossem Kaliumcarbonatgehalt, Kräuter liefern mehr als Sträucher und Bäume, Blätter und Rinden mehr als Holz. Wenn aber auch die Aschen vieler Pflanzen reicher an Carbonat sind als Holzaschen, so sind doch diese allein praktisch zur Potasche-fabrikation zu verwenden, denn nur sie können billig und in genügender Menge beschafft werden, namentlich in waldreichen Gegenden, u. a. in Canada, Nordamerika, Südrussland, Gallizien, Illyrien, Mähren, Ungarn. Hier verbrennt man häufig ganze Bäume behufs Aschengewinnung, erhält Waldasche, zuweilen benutzt man dazu nur Zweige und Abfälle der Stämme, Sträucher, verbrennt sie in Feuerungsanlagen, gewinnt Brennmasche.

Die Holzasche wird in Fässern oder Kästen mit oben durchlöcherter Doppelboden zunächst mit etwas Wasser gleichmässig angefeuchtet, dann systematisch mit warmem Wasser ausgelaugt, die zwischen dem Doppelboden sich ansammelnde Lauge in ein gemeinschaftliches Reservoir zur Klärung abgelassen, darauf in flachen, gusseisernen Kesseln über freiem Feuer abgedampft, bis sie syrupdick geworden ist, und nach dem Erkalten eine feste dunkelbraune Salzmasse, die rohe Potasche bildet. Diese enthält 10 bis 20 Proc. Wasser nebst organischen Stoffen. Um ersteres auszutreiben und letztere zu zerstören, wird sie in Flammöfen, früher in eisernen Potten (daher der Name Potasche), so lange geglüht, aber nicht geschmolzen, bis sie nach dem Erkalten weiss, oder wegen eines Mangangehalts bläulichweiss erscheint. Die weisse Potasche heisst Perlmasche; sie wird nach dem Erkalten sogleich in dichte Fässer verpackt, damit sie bei Luftzutritt nicht feucht werden kann.

In amerikanischer Perl- oder Steinmasche ist in der Regel eine grössere Menge Kaliumhydroxyd enthalten, weil bei ihrer Darstellung der Holzasche vor dem Auslaugen mit Wasser Kalk zugesetzt wird, mit ihm das sich lösende Carbonat gleich in unlösliches Calciumcarbonat und lösliches Kaliumhydroxyd sich umsetzt.

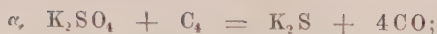
Nicht wenig Potasche wird in Rübenzucker producirenden Ländern aus Rübenmelasse dargestellt. Es ist dies der syrupdicke Rückstand von der Zuckerkrystallisation, der noch Zucker enthält, ihn aber wegen seines grossen Salzgehalts nicht auskrystallisiren lässt. Zunächst wird die mit Wasser verdünnte

Melasse mit Hefe versetzt, der Zucker durch Gährung in Weingeist verwandelt und dieser abdestillirt. Die zurückbleibende Schlempe, welche Kaliumsalze, namentlich viel Kaliumnitrat enthält, wird in flachen eisernen Pfannen zur Trockne verdampft, der Rückstand in Flammöfen calcinirt und die entstandene lockere schwarze Schlempekohle, welche durchschnittlich 77 Proc. in Wasser lösliche Salze enthält, systematisch mit Wasser ausgelaugt. Diese Lauge wird jedoch nach dem Klären nicht gleich zur Trockne verdampft, sondern zur Erzielung einer reineren Potasche bei verschiedener Concentration erkalten gelassen: Es werden die bei 1·4 spec. Gew. aus der Lauge auskrystallisirenden Kaliumsulfat und Kaliumchlorid, das bei 1·47 spec. Gew. auskrystallisirende Kaliumchlorid, sowie das bei 1·55 spec. Gew. auskrystallisirende Kaliumnatriumcarbonat von der Lauge getrennt; endlich wird diese zur Trockne verdampft und der Rückstand calcinirt, dabei eine Potasche mit 80 bis 90 Proc. Kaliumcarbonat gewonnen.

In Wollindustriemittelpunkten wird mit Vorthail Potasche aus dem Schweiss der Schafwolle fabricirt. Das sogenannte Wollfett, welches die Schafe ausschwitzen, enthält neben Calciumoxalat auch in Wasser lösliche Kaliumsalze organischer Säuren (Kaliseife). Die Wolle wird in Fässern mit kaltem Wasser ausgelaugt, die Lauge abgedampft, der kohlige Rückstand in eisernen liegenden Cylindern erhitzt, dabei als Nebenproduct Ammoniak, Kohlenwasserstoffe und Leuchtgas gewonnen. Der Rückstand, welcher durchschnittlich 30 Proc. Kaliumcarbonat, 15 Proc. Kaliumsulfat, 9 Proc. Kaliumchlorid und 2 Proc. Natriumcarbonat enthält, wird nun erst vollständig eingäschert, dann mit Wasser ausgelaugt, die Lauge fractionirt eingedampft, endlich zur Trockne gebracht und der Rückstand calcinirt, dabei eine über 70 Proc. Kaliumcarbonat enthaltende Potasche gewonnen.

Recht bedeutende Mengen Potasche werden seit mehreren Jahren aus Kaliumsulfat dargestellt, welches beim Verarbeiten von Schlempekohle, beim Reinigen von Potasche abfällt, besonders aber aus den Abraumsalzen von Stassfurt und Kalusz gewonnen wird (S. 48). Seine Umwandlung in Kaliumcarbonat geschieht in gleicher Weise, wie die des Natriumsulfats in Natriumcarbonat nach dem Verfahren von Leblanc (s. Natriumcarbonat). Beim Schmelzen des mit Steinkohlen und Kreide gemengten Sulfats in besonderen Flammöfen entweicht Kohlenoxyd, es bleiben Kaliumcarbonat und Calciumsulfid zurück, von denen ersteres leicht in Wasser löslich ist:





Dabei ist zu starke Glühhitze zu vermeiden wegen viel grösserer Flüchtigkeit der Kaliumsalze als der Natriumsalze. Gewöhnlich ist die angewandte Steinkohle stickstoffhaltig gewesen, hat zur Bildung von Kaliumcyanid Veranlassung gegeben; so kommt es, dass der wässrige Auszug der in eisernen Kesseln im Ofen gemachten Rohschmelze neben Kaliumcarbonat auch etwas Blutlaugensalz enthält und nicht direct zur Trockne eingedampft werden kann. Er wird vielmehr erst bis zu 1·55 spec. Gew. verdampft, dann erkaltet; es scheidet sich Blutlaugensalz neben unzersetzt gebliebenem Kaliumsulfat aus und kann durch Umkrystallisiren als werthvolles Nebenproduct rein gewonnen werden. Dann erst wird die Lauge zur Trockne verdampft, der Rückstand calcinirt und eine 80 bis 93 Proc. Kaliumcarbonat enthaltende Potasche gewonnen.

Die Potasche des Handels ist krümelig, stückig, zusammengeintert, weiss, schwach bläulichweiss (Kaliummanganat), röthlichweiss (Eisenoxyd), geruchlos, schmeckt stark laugenhaft, zerfliesst rasch in feuchter Luft, ist daher verschlossen und trocken aufzubewahren. Sie ist in gleichviel Wasser grösstentheils löslich, die Lösung reagirt stark alkalisch. Sie soll nach Pharm. germ. nicht unter 65 Proc. Kaliumcarbonat, nicht über 18 Proc. Wasser enthalten (s. Prüfung).

Verschiedene Potaschen des Handels enthielten:

| In 100 Theilen:           | KOH  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KCl  | Analytiker: |
|---------------------------|------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------|-------------|
| Amerikanische Potasche .  | 49·6 | 41·7                           | 1·4                             | 4·0                            | 2·0  | F. Mayer.   |
| " "                       | 29·6 | 34·5                           | 3·0                             | 15·0                           | 7·5  | Grüneberg.  |
| Russische " "             | —    | 69·6                           | 3·0                             | 14·1                           | 2·0  | Payen.      |
| Toscanische " "           | —    | 74·1                           | 3·0                             | 13·4                           | 0·9  | "           |
| Illirische " "            | —    | 89·3                           | —                               | 1·2                            | 9·5  | Grüneberg.  |
| Ungarische " "            | —    | 44·6                           | 18·1                            | 30·0                           | 7·3  | "           |
| Französische Rübenasche . | —    | 53·9                           | 23·1                            | 2·9                            | 19·6 | Payen.      |
| " " "                     | —    | 90·3                           | 2·5                             | 2·8                            | 3·4  | Grüneberg.  |
| Magdeburger " "           | —    | 32·9                           | 18·5                            | 14·0                           | 16·0 | "           |
| Deutsche " "              | —    | 92·2                           | 2·4                             | 1·4                            | 2·9  | "           |
| Wollschweiss-Potasche .   | —    | 72·2                           | 5·1                             | 3·3                            | 7·0  | Tissandier. |
| " " "                     | —    | 79·0                           | 5·1                             | 3·0                            | 6·1  | "           |

b) Gereinigtes kohlensaures Kali, Kali carbonicum depuratum (Kali carbonicum e cineribus clavellatis). Die Reinigung der Potasche beruht auf der leichten Löslichkeit des Kaliumcarbonats in Wasser und der schwereren Löslichkeit oder gar Unlöslichkeit ihrer Beimischungen in Wasser und concentrirter Kaliumcarbonatlösung. Wird sie mit höchstens gleich-

viel kaltem Wasser übergossen, so löst sich das Carbonat vorzugsweise, während Sulfat, Chlorid, Natriumsalze grösstentheils ungelöst bleiben. Oder wird eine wässrige Lösung der Potasche während des Verdampfens mehrere Male bei bestimmter Concentration erkalten gelassen, so krystallisiren zuerst die schwer löslichen Salze aus, die von ihnen jedes Mal getrennte Lauge wird reicher an Carbonat, und beim Verdampfen zur Trockne eine reinere Potasche hinterlassen (s. oben).

Aus Holzasche dargestellte Potasche wird in der Weise gereinigt, dass ihre Lösung in 2 Th. siedendem Wasser nach dem Klären in eisernen Kesseln etwas verdampft und einige Tage hingestellt wird, damit sich Kaliumsulfat ausscheidet. Von diesem abgossen, wird sie bis zum Entstehen einer Salzhaut verdampft und abermals erkaltet, wobei ziemlich reines Kaliumcarbonat,  $2 \text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$ , in monoklinen Prismen auskrystallisirt. Dies wird gesammelt, mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, um Kaliumchlorid davon zu entfernen, dann im Kessel unter Umrühren erhitzt in ein trocknes grobes Pulver verwandelt und dabei die Temperatur zuletzt bis fast zum Glühen gesteigert.

Nach einer anderen Methode wird die Potasche mit gleichviel kaltem Wasser übergossen und umgerührt, die nach kurzer Zeit entstandene Carbonatlösung von den ungelöst gebliebenen Salzen abgossen und vor dem Verdampfen mit etwas Ammoniumcarbonat vermischt hingestellt, damit sich etwa gelöstes Kaliumsilicat unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzen kann (I. 684). Vollständig geklärt wird sie dann in einem blanken eisernen Kessel zuletzt unter Umrühren zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Pulver ziemlich stark erhitzt.

Enthält die zu reinigende Potasche viel Kaliumhydroxyd, wie die amerikanische Potasche, so muss sie mit Sägespänen gemischt in Flammöfen erhitzt werden, um das Kali in Carbonat zu verwandeln. Sie eignet sich deshalb weniger zur Reinigung als Wollschweissaschen, die ausserdem fast gar keine Natriumsalze enthalten; Rüben-Potasche, ebenso aus Kaliumsulfat dargestellte Potasche bedürfen häufig gar keiner Reinigung, entsprechen schon den an sie zu stellenden Forderungen.

Weisses, grobkörniges Pulver, das der rohen Potasche sonst gleicht, nur schon in gleichen Theilen kaltem Wasser fast ganz klar löslich ist. Es soll nach Pharm. germ. 80 Proc., nach dem Glühen mindestens 92 Proc. Kaliumcarbonat, nicht über 15 bis 18 Proc. Wasser enthalten; seine mit Salzsäure übersättigte wässrige Lösung soll durch Wasserstoffsulfid nicht verändert, durch Bariumchlorid nur mässig getrübt werden (s. Prüfung).

c) Reines kohlensaures Kali, Kali carbonicum purum (Kali carbonicum e Tartaro, Sal tartari). Bildet sich beim Glühen von Kaliumsalzen organischer Säuren, z. B. von Weinstein neben Kohle unter Kohlenoxydentwicklung (S. 9), von Kleesalz (Kaliumhydrobioxalat) unter Entwicklung von Kohlenoxyd, -dioxyd und Wasser ( $2[\text{K H}_3 (\text{C}_2 \text{O}_4)_2, 2 \text{H}_2 \text{O}] = \text{K}_2 \text{CO}_3 + 4 \text{CO} + 3 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2 \text{O}$ ). Es entsteht beim Entzünden und Verpuffen einer Mischung von organischsauren Kaliumsalzen und Kalisalpeter, wobei je nach Menge des letzteren mehr oder weniger Kohlenstoff der organischsauren Salze durch den Salpeter oxydirt wird, die entstehende Kohlensäure sich mit dem aus Salpeter entstehenden Kali zu Carbonat vereinigt, die Ausbeute von letzterem also grösser sein muss, als beim Glühen des organischsauren Salzes allein. Leicht bildet es sich beim Erhitzen des Kaliumhydrocarbonats unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasserdampf ( $2 \text{K HCO}_3 = \text{K}_2 \text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \text{O}$ ), dagegen ist es nicht gut durch Umkrystallisiren der gereinigten Potasche zu erhalten wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser.

Früher wurde das Salz stets aus Weinstein bereitet. Man brachte ihn gepulvert in einen eisernen oder silbernen Tiegel, erhitzte ihn bedeckt langsam bis zur Rothgluth, bis brennbare Gase nicht mehr entwichen, zog die entstandene Weisteinkohle (schwarzer Fluss) mit kaltem Wasser aus und verdampfte den filtrirten Auszug in einem blanken eisernen oder silbernen Kessel zur Trockne. Der eiserne oder silberne Tiegel wurde nach Wackenroder's Vorschlage durch einen hessischen ersetzt, der innen mit dickem Stärkmehlekleister ausgestrichen war; nach vorherigem Austrocknen verbrannte dieser Ueberzug beim Glühen, es bildete sich eine Schicht Kohle, welche die Berührung des Tiegelinhalts mit der Tiegelwand, damit die sonst unvermeidliche Bildung von Kaliumaluminat und Kaliumsilicat verhinderte. Später mischte man den gepulverten Weinstein mit der Hälfte seines Gewichtes Kalisalpeterpulver, formte die Mischung in einer eisernen Pfanne zu einem spitzen Haufen, entzündete dessen Spitze mittelst einer glühenden Kohle, wonach die ganze Mischung langsam von oben nach unten verglimmte. Der sehr lockere, grauschwarze Rückstand wurde meistens noch in einem Tiegel geglüht, um etwa unzersetzt gebliebenen Salpeter mit Kohle in Kaliumcarbonat zu verwandeln, dann erst mit Wasser ausgezogen und der filtrirte Auszug zur Trockne verdampft.

Dazu ist reiner Weinstein zu verwenden. Denn das Calciumtartrat des rohen Weisteins würde beim Glühen Calciumcarbonat, dies wegen geringer Löslichkeit in Kaliumcarbonatlösung theilweis im wässrigen Auszuge der Weisteinkohle sein; dieser

müsste sonst ziemlich concentrirt vor dem Verdampfen erst mehrere Tage stehen, damit sich daraus das Calciumcarbonat wieder ausschiede. Ferner würden die dem rohen Weinstein stets beigemengten stickstoffhaltigen Stoffe beim Glühen die Bildung von Kaliumcyanid veranlassen, das auch in der aus Weinstein und Salpeter dargestellten Kohle zuweilen enthalten ist. Es müsste dann um so mehr der wässrige Auszug der Weinsteinkohle siedend eingedampft und das zurückbleibende Salz stark erhitzt werden, damit das gelöste Kaliumcyanid beim Sieden unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Kaliumformiat, dieses beim Glühen in Kaliumcarbonat unter Kohlenoxyd- und Wasserstoffentwicklung übergehen kann.



Jetzt wird reines Kaliumcarbonat meistens aus Kaliumhydrocarbonat gewonnen, das nicht zu leicht in Wasser löslich ist, gut krystallisirt, daher leicht rein aus Potasche zu erhalten ist. Es wird in einem blanken eisernen oder silbernen Kessel bei mässigem Feuer so lange erhitzt, bis es nicht mehr decrepitirt, auch kein Kohlendioxydgas mehr abgibt. Dann kann es gleich so verwendet werden, oder es wird seine wässrige Lösung zur Trockne verdampft.

Reines Kaliumcarbonat ist ein sehr weisses, körniges, trockenes, geruchloses Pulver von 2.26 spec. Gew., schmilzt bei  $838^\circ$  (Carnelley), schmeckt alkalisch, aber nicht ätzend, verliert bei Gelbgluth etwas Kohlendioxyd (Scherer), ist in stärkster Weissgluth flüchtig. Es zerfliesst in feuchter Luft leicht zu concentrirter Lösung, dem früheren Weinsteinöl, Oleum tartari per deliquium, löst sich leicht in Wasser unter Wärmentwicklung, nicht in Weingeist, entzieht wässrigem Weingeist das Wasser und zerfliesst in Folge dessen; die Lösung reagirt stark alkalisch. Nach Mulder lösen 100 Th. Wasser:

bei  $0^\circ$   $20^\circ$   $40^\circ$   $60^\circ$   $80^\circ$   $135^\circ$

89.4 112 117 127 140 205 Th. Salz.

Die Pharm. germ. verlangt, dass das Präparat sich in gleichen Theilen Wasser vollständig klar auflöse, und die mit Salpetersäure übersättigte (besser genau neutralisirte Lösung) weder durch Wasserstoffsulfid, noch durch Bariumnitrat verändert, durch Silbernitrat nur sehr wenig getrübt werde (s. Prüfung).

d) Liquor Kali carbonici. Eine Lösung von 11 Th. Kalicarbonicum purum in 20 Th., oder so vielem Wasser, dass sie 1.33 — 1.334 spec. Gew. besitzt, in 3 Th. = 1 Th. trockenes Kaliumcarbonat gelöst enthält. Ihr Gehalt an Kaliumcarbonat steht nach Gerlach zu ihrem spec. Gewicht in folgender Beziehung:



| Spec. Gew.<br>bei 15°. | Gew.-<br>Proc.<br>$K_2CO_3$ . | Spec. Gew.<br>bei 15°. | Gew.-<br>Proc.<br>$K_2CO_3$ . | Spec. Gew.<br>bei 15°. | Gew.-<br>Proc.<br>$K_2CO_3$ . | Spec. Gew.<br>bei 15°. | Gew.-<br>Proc.<br>$K_2CO_3$ . |
|------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 1·009                  | 1                             | 1·131                  | 14                            | 1·267                  | 27                            | 1·418                  | 40                            |
| 1·018                  | 2                             | 1·141                  | 15                            | 1·278                  | 28                            | 1·431                  | 41                            |
| 1·027                  | 3                             | 1·152                  | 16                            | 1·289                  | 29                            | 1·443                  | 42                            |
| 1·036                  | 4                             | 1·162                  | 17                            | 1·301                  | 30                            | 1·455                  | 43                            |
| 1·045                  | 5                             | 1·172                  | 18                            | 1·312                  | 31                            | 1·468                  | 44                            |
| 1·055                  | 6                             | 1·182                  | 19                            | 1·324                  | 32                            | 1·480                  | 45                            |
| 1·064                  | 7                             | 1·192                  | 20                            | 1·335                  | 33                            | 1·493                  | 46                            |
| 1·073                  | 8                             | 1·203                  | 21                            | 1·347                  | 34                            | 1·505                  | 47                            |
| 1·083                  | 9                             | 1·214                  | 22                            | 1·358                  | 35                            | 1·518                  | 48                            |
| 1·092                  | 10                            | 1·224                  | 23                            | 1·370                  | 36                            | 1·531                  | 49                            |
| 1·102                  | 11                            | 1·235                  | 24                            | 1·382                  | 37                            | 1·544                  | 50                            |
| 1·112                  | 12                            | 1·245                  | 25                            | 1·394                  | 38                            | 1·557                  | 51                            |
| 1·122                  | 13                            | 1·256                  | 26                            | 1·406                  | 39                            | 1·570                  | 52                            |

Kaliumcarbonat wird durch alle unorganischen, fast alle organischen Säuren unter Bildung entsprechender Kaliumsalze und Entwicklung von Kohlendioxydgas zersetzt; Kohlendioxyd verwandelt es befeuchtet, auch in Lösung, in ein saures Salz, in Kaliumhydrocarbonat.

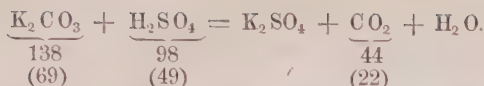
Zu erkennen ist Kaliumcarbonat an seinen physikalischen Eigenschaften, dem Zerfließen in feuchter Luft, an der Kohlendioxydgasentwicklung beim Uebergießen mit Säuren, an den Reactionen auf Kalium (S. 10), welche seine mit Salzsäure neutralisirte Lösung giebt. Seine quantitative Bestimmung ist sowohl durch die Bestimmung seines Kaliums (S. 11), als durch die des Kohlendioxyds (I. 732), welches aus einer gewogenen Menge mit Schwefelsäure zu entwickeln ist, auszuführen: 100 Gewth. Kalium = 176·92 Gewth.  $K_2CO_3$ ; 100 Gewth. Kohlendioxyd = 313·63 Gewth.  $K_2CO_3$ .

Zu prüfen ist Kaliumcarbonat auf mehrere Verunreinigungen, deren vollständige Abwesenheit in roher und gereinigter Potasche nicht zu verlangen ist. Auf Wasser: Es ergibt sich aus dem Gewichtsverlust, den das Salz bei mässigem Erhitzen erleidet; auf Kaliumhydroxyd: Beim Zusammenreiben des Salzes mit der doppelten Menge Bariumchlorid und heissem Wasser entstehen unlösliches Bariumcarbonat und lösliches Kaliumchlorid ( $K_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2KCl$ ), die Lösung reagirt neutral, wenn Kaliumhydroxyd nicht vorhanden ist; ist es aber da, so wird auch lösliches Bariumhydroxyd entstehen ( $2KOH + BaCl_2 = Ba(OH)_2 + 2KCl$ ), die Lösung in Folge dessen alkalisch reagiren und nach dem Filtriren beim Einleiten von wenig Kohlendioxydgas weisses Bariumcarbonat ausscheiden; auf Chloride: Aus der mit Salpetersäure übersättigten wässrigen Lösung darf durch Silbernitrat kein weisses Silberchlorid gefällt werden; auf Sulfate: Die mit Salzsäure neutralisirte wässrige Lösung (1 : 20) darf mit Bariumchlorid versetzt kein Bariumsulfat ausscheiden; auf Sulfide: Sie würden sehr wenig Bleiweisspulver, das mit Wasser angerichen der Carbonatlösung zugesetzt wird, wegen Bildung von Bleisulfid bräunlich färben; auf Kaliumcyanid: Die mit etwas Eisenoxydsulfat und Eisenchlorid versetzte wässrige Lösung darf nach gelindem Erwärmen auf Zusatz überschüssiger Salzsäure Berlinerblau nicht ausscheiden (I. 748); auf Kaliumhydrocarbonat: Es veranlasst Kohlendioxydgasentwicklung beim Sieden der wässrigen Carbonatlösung (1 : 3), weil es dabei Carbonat wird; auf

**Silicate:** Bei ihrer Anwesenheit scheidet die wässrige Lösung beim Uebersättigen mit Salpetersäure gallertartige Kieselsäure aus (I. 684), oder hinterlässt sie ungelöst beim Verdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser; auf **Nitrate:** Die mit etwas Indigolösung blau gefärbte Lösung darf nach Zusatz überschüssiger Schwefelsäure auch beim Erwärmen nicht entfärbt werden; auf **Nitrite:** Sie würden an der Bläuung von Stärkemehlkleister erkannt, welcher der mit etwas Kaliumjodid und überschüssiger Schwefelsäure vermischten wässrigen Lösung zugesetzt wurde: auf Kupfer, Eisen, Thonerde (Kaliumaluminat): Die wässrige Lösung darf durch Wasserstoffsulfid weder für sich, noch nach Uebersättigen mit Salzsäure getrübt werden; auf Calcium- und Magnesiumsalze: Ihre Carbonate bleiben beim Uebergießen der Potasche mit etwa 20 Th. Wasser ungelöst: die mit Salzsäure neutralisirte Lösung des Carbonats darf mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und -oxalat gemischt weisses Calciumoxalat nicht ausscheiden, das Filtrat von diesem, event. die klar gebliebene Mischung, auf Zusatz von Natriumphosphat weisses Ammonmagnesiumphosphat nicht ausscheiden; auf Natriumsalze: Sie werden an der gelben Färbung einer nicht leuchtenden Flamme beim Hineinhalten von etwas Salz am Platindraht erkannt; speciell auf Natriumcarbonat zu prüfen: Wird die Lösung des Salzes mit Essigsäure übersättigt zur Trockne verdampft, so lässt sich dem Rückstande mit absolutem Weingeist Kalium- und event. Natriumacetat entziehen: der weingeistige Auszug wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, und zu dieser Lösung Kaliumhydrometaantimonat (I. 627) gesetzt, durch welches bei Anwesenheit von Natriumacetat weisses körnig-krystallinisches Natriumhydrometaantimonat gefällt wird.

Die Menge des Natriumcarbonats in Potasche ist zu bestimmen nach Duflos: Die mit Essigsäure übersättigte filtrirte wässrige Lösung einer gewogenen Menge Potasche wird zur Trockne verdampft, dem Rückstande mit starkem Alkohol Kalium- und Natriumacetat (event. etwas Kaliumchlorid) entzogen, der filtrirte Auszug verdampft, der Rückstand mit Salzsäure vermischt zur Trockne verdunstet, wodurch die Acetate in Chloride verwandelt werden. Die Trennung des Kaliumchlorids von Natriumchlorid geschieht wie S. 11 angegeben mit Platinchlorid. Das mit Weingeist behandelte Kaliumplatinchlorid kann gewogen und für Kaliumcarbonat verrechnet werden, wenn das in dem weingeistigen Auszug neben Acetaten übergegangene Kaliumchlorid besonders bestimmt, und das ihm entsprechende Kaliumplatinchlorid abgerechnet wird. Das gesammte weingeistige Filtrat aber wird im Wasserbade verdampft, der Rückstand nicht gar zu stark erhitzt und während des Erhitzens etwas Oxalsäure zugesetzt, um überschüssiges Platinchlorid vollständig in Platin zu verwandeln. Der erhitzte Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, weil das Natriumchlorid beim Glühen mit Oxalsäure zum Theil in Natriumcarbonat verwandelt sein kann, dieses dadurch wieder Natriumchlorid wird. Die vom reducirten Platin abfiltrirte Lösung wird in einer gewogenen Porcellanschale zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Natriumchlorid mässig geglühet und die Schale mit Inhalt gewogen, Gewicht derselben  $\div$  Gewicht der Schale = Gewicht des Natriumchlorids, von dem 100 Th. = 90.6 Th. wasserfreiem Natriumcarbonat entsprechen.

Die Bestimmung des Kaliumcarbonats in Potasche gründet sich darauf, dass die alkalisch reagirende Lösung von Kaliumcarbonat durch Säuren unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt wird, und eine neutral reagirende Kaliumsalzlösung entsteht, dass je mehr sich Kohlendioxyd entwickelt, oder je mehr Säure zum Neutralisiren einer Potaschenlösung erforderlich ist, je mehr Kaliumcarbonat darin enthalten sein muss:



Das aus einer gewogenen Menge Potasche mit Schwefelsäure zu entwickelnde Kohlendioxydgas wird mit den von Will und Fresenius, oder von Rose empfohlenen Apparaten quantitativ bestimmt (I. 732); nach der Gleichung giebt 1 Mol. Carbonat = 1 Mol. Kohlendioxyd, es entsprechen 100 Gewth. Kohlendioxyd = 313·63 Gewth. Kaliumcarbonat. Darnach ist die Menge des letzteren in der Potasche zu berechnen, vorausgesetzt, dass sie andere Carbonate nicht enthält, z. B. Natriumcarbonat, dessen Menge dann wie oben angegeben besonders bestimmt werden müsste und für die eine entsprechende Menge Kohlendioxyd abzurechnen wäre, oder Calciumcarbonat, das jedoch bei Verwendung einer filtrirten wässrigen Lösung der Potasche nicht in Betracht käme. Enthält die Potasche auch Sulfide, die mit Schwefelsäure Wasserstoffsulfidgas entwickeln würden, so müssten sie bei Ausführung der Kohlendioxydbestimmung mit Kaliumchromat oxydirt werden (I. 733).

Für massanalytische Bestimmung des Kaliumcarbonats in einer gewogenen Menge Potasche wird sie mit Normalschwefelsäure\*) neutralisirt: 34·5 g Potasche werden mit Wasser zu 0·5 l gelöst, von der durch Absetzen geklärten Lösung 100 cbcm (6·9 g Potasche) in einem Glaskolben mit einigen Tropfen Lackmuslösung blau gefärbt, und zu der erwärmten, zuletzt siedenden Lösung ein Ueberschuss von aus einer Bürette fliessenden Normalschwefelsäure gesetzt, so dass die Mischung zwiebelroth erscheint. Dann wird aus einer Bürette vorsichtig Normalnatronlösung (40 g Na OH in 1 l) zur Mischung getropft, bis sie eben wieder bleibend blau erscheint und aus den hierzu verbrauchten cbcm Natronlösung die von Kaliumcarbonat gebundene Menge Normalschwefelsäure, aus dieser die Menge des Kaliumcarbonats berechnet. Sind z. B. zur Lösung von 6·9 g Potasche 100 cbcm Normalschwefelsäure, hinterher 21 cbcm Normalnatronlauge gesetzt, so sind  $100 - 21 = 79$  cbcm Normalschwefelsäure durch Kaliumcarbonat neutralisirt; sie entsprechen aber  $79 \times 0·069 = 5·451$  g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , und da diese in 6·9 g Potasche waren, so enthält sie, entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Normalschwefelsäure, 79 Procent Kaliumcarbonat nach der Gleichung  $6·9 : 5·451 = 100 : 79$ .

Enthält eine Potasche Natriumcarbonat, das bei der Bestimmung mit Schwefelsäure auch neutralisirt werden würde, so muss seine Menge wie oben angegeben bestimmt werden, die für seine Neutralisation nothwendige Menge Normalschwefelsäure abgezogen und der Rest für Kaliumcarbonat verrechnet werden: 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 18·86$  cbcm Normalschwefelsäure.

Enthält eine Potasche Kaliumhydroxyd, das wie Carbonat durch Schwefelsäure neutralisirt wird, so würde es bei dieser Bestimmung mit als Kaliumcarbonat verrechnet werden. Soll aber der Gehalt einer Potasche an Hydroxyd und Carbonat festgestellt werden, so berechnet man die Menge des Carbonats aus der Menge entwickelten Kohlendioxyds, berechnet weiter nach der zum Neutralisiren einer gewogenen Menge Potasche gebrauchten Menge Normalschwefelsäure die Menge des Kaliumcarbonats, zieht von ihr die aus der Kohlendioxydbestimmung gefundene eigentliche Menge ab, und verrechnet nun die Differenz für Kaliumhydroxyd unter Berücksichtigung, dass 100 Gewth.  $\text{K}_2\text{CO}_3 = 81·16$  Gewth. KOH sind: Oder: Es werden 100 cbcm der wie oben dargestellten Potaschelösung (= 6·9 g Potasche) mit überschüssiger Barium-

\*) In 1 l sind 49 g Schwefelsäure; 1 cbcm = 0·049 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , = 0·069 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

chloridlösung vermischt und zu der über dem ausgeschiedenen, nicht abzufiltrirenden Bariumcarbonat stehenden Lösung so lange aus einer Bürette Normalsalpetersäure\*) zugetropfelt, bis ein Tropfen der Mischung keinen braunen Fleck mehr auf Curcumapapier hervorruft. Die bis dahin verbrauchten cbcm Normalsalpetersäure entsprechen dem Kaliumhydroxyd der Potasche, 1 cbcm = 0.056 g KOH. Darauf wird die ganze Mischung nach Zusatz weniger Tropfen Lackmüslösung mit überschüssiger Normalsalpetersäure unter Erhitzen bis zur Rothfärbung vermischt und der Ueberschuss derselben bis zur eintretenden Blaufärbung der Mischung mit Normalnatronlösung zurücktitrirt: Die nach Abzug der verbrauchten cbcm Normalnatronlösung von den zuletzt zugesetzten cbcm Normalsalpetersäure bleibenden cbcm entsprechen dem Gehalt der Potasche am Kaliumcarbonat, 1 cbcm = 0.069 g  $K_2CO_3$  (Pettenkofer).

Enthält eine Potasche Sulfide, die mit Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas zersetzt würden, so glüht man eine gewogene Menge derselben nach Zusatz von etwas Kaliumchlorat, welches die Sulfide oxydirt während es Kaliumchlorid wird, und verwendet nun die Lösung der Schmelze zur Bestimmung (s. S. 73).

Vielfache Verwendung findet Kaliumcarbonat: Die rohe Potasche in der Seifen-, Glas-, Salpeter, Wasserglas-, Smaltefabrikation, zur Darstellung vieler Kaliumsalze, der Kalilauge; die gereinigte Potasche hauptsächlich zur Darstellung anderer Kaliumsalze, das reine Carbonat als Medicament, zu Saturationen, in der analytischen Chemie als Reagens, zum Aufschliessen von Silicaten (I. 682). Es dient die Potasche zur Darstellung von

Kaliumhydrocarbonat,  $KHCO_3$ , =  $OK.OH.CO$ , dem sauren Salz der Kohlensäure, das 1757 von Cartheuser durch Lösen von Ammoniumcarbonat in Potaschelösung, 1774 von Bergmann durch Einleiten von Kohlendioxydgas in letztere Lösung, 1800 von Pelletier durch Zuleiten desselben Gases zu feuchter Potasche erhalten ist. Trockne Potasche nimmt Kohlendioxyd nicht auf, sie muss feucht sein, und nimmt sie dann, wie Wöhler zeigte, besonders leicht auf, wenn sie befeuchtet und mit Kohle innig gemenget ist. Das Hydrocarbonat ist in der Pharm. germ. aufgenommen als

Kali bicarbonicum, saures oder doppeltkohlensaures Kali, wird meist fabrikmässig dargestellt. Wird 1 Th. Ammoniumcarbonat in haselnuss-grossen Stücken in eine Lösung von 2 Th. Potasche in 4 Th. Wasser gebracht und das Ganze so lange auf etwa 60° erwärmt, bis die Stücke gelöst sind, die Ammoniakentwicklung gemässigt ist, so krystallisirt beim Erkalten das Salz aus ( $3 K_2CO_3 + (NH_4)_4 C_3 O_8 + H_2 O = 6 KHCO_3 + 4 NH_3$ ). Die auf einem Trichter zu sammelnden Krystalle werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen, bis das Wasch-

\*) In 1 l sind 63 g Salpetersäure; 1 cbcm = 0.063 g  $HNO_3$ , = 0.056 g KOH, = 0.069 g  $K_2CO_3$ .



wasser durch einen Tropfen Quecksilberchloridlösung anfangs weiss gefällt wird (s. unten), dann auf Fliesspapier ausgebreitet in einem nicht über 40° warmen Raum getrocknet.

Da Kaliumhydrocarbonat viel schwerer in Wasser löslich ist als Kaliumcarbonat, so scheidet es sich aus einer concentrirten wässrigen Lösung des letzteren beim Zuleiten von Kohlendioxydgas aus ( $K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3$ ). Allein die Lösung absorbirt das Gas nur langsam, weit schneller dagegen, wenn sie dem Gase in grosser Oberfläche geboten wird, wenn sie z. B. langsam durch Kohle oder Asbest hindurch sickert; noch besser ist es, wenn das Kohlendioxydgas zu einer mit Wasser befeuchteten Weinsteinkohle tritt (Wöhler), oder zu einer Kohle, welche durch Verdampfen einer Mischung von 4 Th. gereinigter Potasche, 4 Th. Wasser und 1 Th. Kartoffelstärkmehl zur Trockne und Glühen des Rückstandes erhalten, mit Wasser befeuchtet auf flachen Hürden ausgebreitet ist (Liebig).

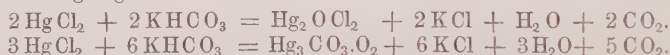
Man entwickelt Kohlendioxydgas aus Marmor mit Salzsäure im Kipp'schen Apparat (I. 378), leitet es durchs Wasser einer Waschflasche, aus dieser mittelst Schenkelrohrs bis auf den Boden einer Glasflasche, die mit einer oder der anderen jener mit Wasser befeuchteten Kohlen gefüllt, und mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen ist. Durch eine Oeffnung desselben geht das genannte Schenkelrohr, in der anderen steckt ein offenes, in einem Kautschukröhrchen endigendes Glasrohr. Anfangs leitet man rasch Kohlendioxyd zu, um erst die Luft aus der Flasche zu verdrängen, allmählig aber langsamer; dann wird das Kautschukröhrchen mit einem Quetschhahn geschlossen, es kann sich nur soviel Kohlendioxydgas entwickeln, als das Kaliumcarbonat der Kohle zu absorbiren vermag. So lange und in dem Masse Kohlendioxydgas absorbirt wird, treten Gasblasen durch das Wasser der Waschflasche, ist das nicht mehr der Fall, so ist alles Carbonat in Hydrocarbonat verwandelt. Die Kohle wird mit 60 bis 70° warmem Wasser ausgezogen, der warme concentrirte Auszug nach dem Filtriren zum Erkalten hingestellt, wobei das Hydrocarbonat auskrystallisirt. Sind die zu sammelnden, mit kaltem Wasser abzuspülenden Krystalle nicht frei von Chlorid oder Sulfat, so werden sie durch Umkrystallisiren aus 60 bis 70° warmem Wasser gereinigt, dann bei mässiger Temperatur getrocknet, wo möglich in einer Kohlensäureatmosphäre, da sie im feuchten Zustande beim Trocknen leicht wenig Kohlendioxyd verlieren.

Im Grossen ist das Salz vortheilhaft nur mit Kohlendioxydgas darzustellen, das aus Feuerungsgasen, beim Kalkbrennen, bei Gährungen u. s. w. als Nebenproduct erhalten ist.

Grosse, durchsichtige, luftbeständige, monokline Säulen, die oft zweiflächig zugespitzt sind, 2·15 spec. Gew. besitzen, nicht riechen, milde alkalisch-salzig schmecken, bei 190 bis 200° Kohlendioxyd und Wasser verlieren und Kaliumcarbonat werden. Es löst sich in Wasser, die Lösung reagirt schwach alkalisch, verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, bei erhöhter mehr, bei 70° reichlich Kohlendioxydgas, während dem entsprechend Carbonat gelöst bleibt; unter Berücksichtigung dieser Zersetzung des Salzes lösen 100 Th. Wasser nach Dibbits:

| bei 0° = 22·4 Th. Salz | bei 35° = 42·0 Th. Salz. |
|------------------------|--------------------------|
| 5° = 25·0 " "          | 40° = 45·2 " "           |
| 10° = 27·7 " "         | 45° = 48·6 " "           |
| 15° = 30·4 " "         | 50° = 52·1 " "           |
| 20° = 33·2 " "         | 55° = 55·9 " "           |
| 25° = 36·1 " "         | 60° = 60·0 " "           |
| 30° = 39·0 " "         |                          |

Zu erkennen ist Kaliumhydrocarbonat an seinen physikalischen Eigenschaften, sonst wie Kaliumcarbonat; Verschiedenheit beider zeigt sich in folgenden Reactionen: Fünf Tropfen Quecksilberchloridlösung (1:37) verursachen in 10 cbcm einprocentiger Hydrocarbonatlösung nach 5 Minuten weisse Trübung durch ausscheidendes Quecksilberoxychlorid, erst nach mehreren Stunden fällt rothbraunes basisches Quecksilbercarbonat, das aus einprocentiger Carbonatlösung sogleich fällt:



Magnesiumsulfat fällt Hydrocarbonatlösung erst beim Erwärmen, der Niederschlag löst sich beim Erkalten langsam auf, doch nur wenn die Mischung nicht anhaltend gekocht war; aus Carbonatlösung fällt das Reagens sogleich weisses basisches Magnesiumcarbonat. Die quantitative Bestimmung wird wie die des Kaliumcarbonats ausgeführt (S. 72), seine Menge aus der des Kohlendioxyds berechnet, welche aus einer gewogenen Menge Salz durch Schwefelsäure zu entwickeln ist; oder aus der Anzahl cbcm Normalschwefelsäure, welche eine gewogene Menge Salz zur Neutralisation bedarf: 100 Gewth.  $\text{CO}_2 = 227\cdot27$  Gewth., 1 cbcm Normalschwefelsäure = 0·05 g  $\text{KHCO}_3$ .

Zu prüfen ist Kaliumhydrocarbonat auf dieselben Verunreinigungen in gleicher Weise wie Kaliumcarbonat (S. 71), nur noch speciell auf Kaliumcarbonat: Bei seiner Anwesenheit reagirt seine wässrige Lösung stärker alkalisch als sonst, giebt mit Quecksilberchlorid sogleich rothbraunen, mit Magnesiumsulfat ohne Erwärmung weissen Niederschlag (s. oben). Enthält das Salz wasserfreies Carbonat, so ist es feucht, oder wird es beim Liegen an der Luft; enthält es luftbeständiges krystallinisches Carbonat ( $2 \text{K}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ ), so bleibt es natürlich trocken, in beiden Fällen hinterlässt es aber beim Glühen mehr als 69 Proc. Carbonat: 0·31 Proc. Glührückstand mehr = 1 Proc.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ferner giebt 1 g eines Carbonat enthaltenden Salzes bei der Zersetzung mit Schwefelsäure weniger als 0·44 g  $\text{CO}_2$ , er braucht mehr als 10 cbcm Normalschwefelsäure: 0·1212 g  $\text{CO}_2$  weniger, oder 0·045 cbcm Normalschwefelsäure mehr = 1 Proc.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Uebrigens geben diese letzteren Prüfungen nur bei Abwesenheit von Wasser und anderen Salzen genaue Resultate.

Pharmaceutische Verwendung findet Kaliumhydrocarbonat fast ausschliesslich zur Darstellung anderer Kaliumsalze, wobei

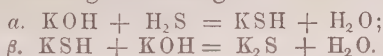
ein geringer Gehalt an Kaliumcarbonat, das leicht beim Trocknen des reinen Salzes entsteht, nicht schadet.

Kalium und Schwefel. Es ist ein Sulfid und ein diesem entsprechendes Hydrosulfid des Kaliums bekannt, ausserdem existiren drei Kaliumpolysulfide (I. 368):

|          |                    |       |                    |
|----------|--------------------|-------|--------------------|
| $K_2S$   | Kaliumsulfid       | $KSH$ | Kaliumhydrosulfid. |
| $K_2S_3$ | Kaliumtrisulfid    | —     | —                  |
| $K_2S_4$ | Kaliumtetrasulfid  | —     | —                  |
| $K_2S_5$ | Kaliumpentasulfid. | —     | —                  |

Kalium und Schwefel verbinden sich in Glühhitze direct mit einander unter Erglühen. Das Sulfid nimmt bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Mengen Schwefel auf, wird mit überschüssigem Schwefel bis höchstens 600° erhitzt Pentasulfid, bis 800° Tetrasulfid, bis 900° Trisulfid (Schöne).

Kaliumsulfid (Kaliumsulfuret),  $K_2S$ . Entsteht neben Polysulfiden beim Ueberleiten von Wasserstoff über glühendes Kaliumsulfat ( $K_2SO_4 + 4H_2 = K_2S + 4H_2O$ ) (Berzelius), beim heftigen Glühen des Sulfats mit Kohlenpulver (7:2) im bedeckten Tiegel ( $K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO$ ) (Berthier); gelöst erhält man es beim Sättigen von Kalilauge mit Wasserstoffsulfid und Mischen der entstandenen Kaliumhydrosulfidlösung mit einer gleichen Menge Kalilauge:



Ist je nach Darstellung eine feste, hell fleischfarbige, an der Luft zerfliessliche, bitter alkalisch schmeckende Masse, die geschmolzen fast schwarz erscheint, ätzend wirkt, sich in Wasser unter Erwärmung löst. Die alkalisch reagirende Lösung giebt beim Verdunsten im luftverdünnten Raum vierseitige Säulen,  $K_2S, 5H_2O$ , verliert beim Sieden Wasserstoffsulfid unter Bildung von Kaliumhydroxyd ( $K_2S + 2H_2O = H_2S + 2KOH$ ) (Schöne).

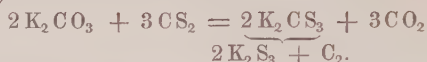
Kaliumhydrosulfid (Kaliumsulfhydrat),  $KSH$ . Entsteht neben Wasserstoff beim Erhitzen von Kalium in trockenem Wasserstoffsulfidgase (Gay-Lussac), auch beim Einwirken dieses Gases auf rothglühendes Kaliumcarbonat (Berzelius):



Gelöst erhält man es beim Sättigen von Kalilauge mit Wasserstoffsulfid (s. oben). Ist eine gelbliche, an der Luft zerfliessliche, alkalisch bitter schmeckende Masse, die bei dunkler Rothgluth schmilzt, beim Erkalten fleischroth krystallinisch erstarrt. Seine alkalisch reagirende wässrige Lösung giebt beim Verdunsten im luftverdünnten Raum farblose, glänzende Rhomboeder,

2 KSH, H<sub>2</sub>O, sie entwickelt beim Sieden die Hälfte ihres Schwefels als Wasserstoffsulfid (Schöne), löst Schwefel, fällt aus vielen Metallsalzlösungen Metallsulfide, dient daher zuweilen als Reagens in der Analyse.

Kaliumtrisulfid, K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Entsteht beim Erhitzen von Kaliumtetrasulfid und -pentasulfid über 800°, ferner mit Kohle gemischt beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kaliumcarbonat, wobei zuerst schmelzendes rothes Kaliumsulfocarbonat (I. 736) entsteht, das weiter in Trisulfid übergeht (Schöne):

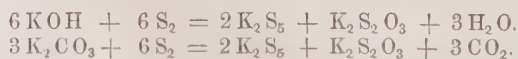


Es ist gelbbraun, geschmolzen schwarz, in Wasser und Weingeist löslich.

Kaliumtetrasulfid, K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Wird durch Einleiten von Wasserstoffsulfidgas in eine Schmelze von gleichviel Kaliumcarbonat und Schwefel erhalten, wobei Kaliumpentasulfid und Kaliumsulfat entstehen, auf die das Wasserstoffsulfid in Glühhitze einwirkt ( $3\text{K}_2\text{S}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} = 4\text{K}_2\text{S}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}_2$ ). Ist eine rothbraune krystallinische Masse, in Wasser und Weingeist löslich; aus seiner wässrigen Lösung, welche auch beim Sieden von 11 Th. Kaliumsulfid und 10 Th. Schwefel mit Wasser bei Luftabschluss entsteht, krystallisirt es beim Verdunsten im luftverdünnten Raum in dünnen, hygroskopischen, orangerothern Blättchen, K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O (Schöne).

Kaliumpentasulfid, K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Entsteht beim Erhitzen des Sulfids oder eines Polysulfids mit Schwefel, doch nicht über 600°; es geht in Lösung beim Sieden einer wässrigen Sulfidlösung mit überschüssigem Schwefel. Ist eine rothbraune, bitter und alkalisch schmeckende Masse; seine wässrige Lösung zersetzt sich bei anhaltendem Kochen unter Wasserstoffsulfidentwicklung in Thiosulfat ( $\text{K}_2\text{S}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) (Schöne).

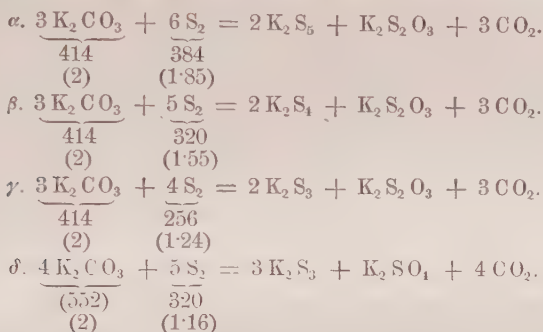
Ein oder das andere der genannten Polysulfide entsteht stets neben Kaliumthiosulfat beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat mit entsprechenden Mengen Schwefel, Pentasulfid und Thiosulfat werden beim Erwärmen von Kalilauge, oder bei anhaltendem Sieden von wässriger Kaliumcarbonatlösung mit überschüssigem Schwefel entstehen:



Ebenso entstehen Polysulfide neben Thiosulfat oder Sulfat beim Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd oder



Kaliumcarbonat mit Schwefel (Kalischwefelleber). Es kommt dabei auf die Mengen beider und die Schmelztemperatur an. Beim Schmelzen von Kaliumcarbonat mit der berechneten Menge Schwefel und Erhitzen nicht über 600° entsteht Pentasulfid ( $\alpha$ ), beim Steigen der Temperatur bis zur dunkeln Rothgluth (800°) entsteht Tetrasulfid ( $\beta$ ), bis zur hellen Rothgluth (900°) entsteht Trisulfid ( $\gamma$ ), daneben bei mässiger Temperatur hauptsächlich Thiosulfat ( $\alpha$  bis  $\gamma$ ), bei hoher mehr oder weniger Sulfat ( $\delta$ ):



Bei sehr hoher Temperatur können auch bei einem Ueberschuss von Schwefel Penta- und Tetrasulfid nicht in der Schmelze sein, da sie sich dabei in Trisulfid zersetzen; beim Schmelzen von Schwefel aber mit überschüssigem Kaliumcarbonat entsteht stets Kaliumtrisulfid schon bei mässig hoher Temperatur neben Thiosulfat, das übrige Carbonat bleibt unzersetzt.

Ein durch Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat mit Schwefel zu bereitetes Präparat, welches schon lange arzneiliche Verwendung, namentlich zu Bädern, gefunden hat, ist in der Pharm. germanica aufgenommen; sie unterscheidet nach der Reinheit zwei Präparate:

a) Kalium sulfuratum ad balneum, Schwefelleber zum Bade (Hepar sulfuris kalinum, Hepar sulfuris pro balneo). Eine Verbindung des Schwefels mit Alkali scheint schon Plinius gekannt zu haben, Geber kannte im 8. Jahrhundert die Löslichkeit des Schwefels in Aetzlauge; im 13. Jahrhundert sprach Albertus Magnus vom Zusammenschmelzen des Schwefels mit Alkali, im 15. Jahrhundert Basilius Valentinus von Darstellung und Eigenschaften der von ihm „Schwefelleber“ genannten Verbindung des Schwefels mit Alkali. 1766 empfahl Spielmann für die Darstellung von Schwefelleber Potasche und Schwefel in den noch jetzt gebräuchlichen Verhältnissen (2 : 1) zusammenzuschmelzen, 1800 fügte Buchholz hinzu, die Temperatur dabei nicht zu hoch steigen zu lassen. Berthollet,

Gay-Lussac, Berzelius führten später Untersuchungen über die Zusammensetzung der Schwefelalkalien überhaupt aus, und namentlich Letzterer war es, der in der gewöhnlichen Schwefelleber, die zuweilen „Schwefelseife“ genannt wurde, Kaliumtrisulfid, gemengt mit Kaliumsulfat, auch Kaliumcarbonat erkannte; später wurde in der bei mässiger Schmelztemperatur dargestellten Schwefelleber auch Kaliumthiosulfat nachgewiesen.

Zur Darstellung des Präparates verlangt die Pharm. germ. 1 Th. Schwefel mit 2 Th. trockner roher Potasche in einer eisernen, bedeckten, hinreichend geräumigen Pfanne bei mässigem Feuer zu erhitzen, bis die geschmolzene Masse nicht mehr schäumt, dann die ruhig fliessende Masse auf eine eiserne Platte, oder in einen eisernen Mörser zu giessen und sie nach dem Erkalten rasch in Stücke, oder zu grobem Pulver zerkleinert in gut zu verschliessende Gläser zu bringen.

Man kann recht gut gröblich zerkleinerten Stangenschwefel verwenden, braucht ihn mit der zerkleinerten Potasche gar nicht so innig zu mengen; man rührt die beim Erhitzen bald schmelzende Masse nur ab und zu mit einem eisernen Spatel um, der am besten durch ein im Deckel der Pfanne befindliches, und mit drehbarer Scheibe leicht wieder zu verschliessendes Loch gesteckt wird, um die Schmelze möglichst vor Luftzutritt zu schützen; dann vermeidet man Hellrothgluth, damit nicht zu viel Kaliumsulfat entsteht, das bei Verwendung der Schwefelleber werthlos ist, und giesst die Masse sobald sie ruhig fliesst aus. Leicht erfolgt die Bildung der Schwefelleber, wenn man nach Wittstein's Vorschlage in einem eisernen Kessel dem vorgeschriebenen Gemenge von Potasche und Schwefel eine der Potasche gleiche Menge Wasser zusetzt, die Mischung unter Umrühren kocht, dann zur Trockne verdampft, den Rückstand schmilzt und die Schmelze ausgiesst. Denn dabei bildet sich eine concentrirte Potaschelösung, bei deren Siedepunkt der Schwefel schmilzt und so energisch auf die Potasche einwirkt; ausserdem verbrennt dabei kein Schwefel, was bei der gewöhnlichen Darstellung nicht ganz zu verhüten ist.

Eine so dargestellte Schwefelleber ist im Wesentlichen Kaliumtrisulfid mit Kaliumthiosulfat und den fremden Salzen ( $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ), welche in roher Potasche vorkommen; freies Carbonat enthält sie wohl selten. Wären die angewandten Materialien rein, enthielte die Potasche wenigstens 86 Proc. Kaliumcarbonat, so könnte die Schwefelleber unzersetztes Carbonat enthalten, bei geringerem Gehalt aber nicht; schon bei Verwendung von 2 Th. 80 bis 86procentiger Potasche und 1 Th. Schwefel kommen auf 2 Th. Carbonat 1.25 bis 1.17 Th. Schwefel, was

den Gleichungen  $\gamma$  und  $\delta$  entspricht; enthielte die Potasche aber unter 80 Proc. Kaliumcarbonat, so könnte die Schwefelleber neben Trisulfid und Thiosulfat auch Tetra- und Pentasulfid enthalten, vorausgesetzt, dass die Schmelztemperatur nicht zu hoch war, um die letzteren in Trisulfid zu zersetzen. Bei Verwendung von 2 Th. 54 bis 65procentiger Potasche für 1 Th. Schwefel kommen auf 2 Th. Carbonat 1.85 bis 1.54 Th. Schwefel, das entspricht den Gleichungen  $\alpha$  und  $\beta$  fast ganz.

Schwefelleber ist ein grünlich braunes bis grünlich gelbes grobes Pulver, das vollkommen trocken fast geruchlos ist, stark alkalisch-schweiflig schmeckt, beim Erhitzen eine leberbraune bis chocoladebraune Schmelze giebt, an der Luft feucht wird, bald grauweiss erscheint, da es durch deren Sauerstoff und Kohlendioxyd theilweise in Thiosulfat, Carbonat und Schwefel unter Wasserstoffsulfidentwicklung zersetzt wird. Sie löst sich in Wasser und Weingeist bis auf einen kleinen Rückstand, in ersterem mit gelbbrauner, in letzterem mit grüngelber Farbe, die Lösungen reagieren stark alkalisch.

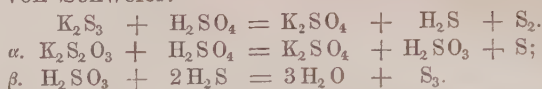
b) Kalium sulfuratum, Kalischwefelleber (*Hepar sulfuris ad usum internum*). Zur Darstellung dieses Präparates sollen nach der Pharm. germ. 2 Th. reines Kaliumcarbonat und 1 Th. gereinigter Schwefel in einem Porcellangefässe so lange mässig erhitzt werden, bis die schmelzende Masse nicht mehr schäumt, ruhig fliesst und eine Probe derselben sich in 2 Th. Wasser klar löst; dann wird sie in einen Porcellanmörser ausgegossen, nach dem Erkalten grob zerstoßen in gut zu verschliessende Gefässe gebracht.

In diesem Präparat ist bei der vorgeschriebenen Reinheit der Materialien, bei Vermeidung zu hoher Temperatur neben Kaliumtrisulfid und -thiosulfat ein Ueberschuss von bis 20 Proc. Kaliumcarbonat enthalten, denn auf 2 Th. Kaliumcarbonat kommt nur 1 Th. Schwefel, während Gleichung  $\gamma$  1.24 Th. verlangt. Werden nach Wittstein's Vorschläge aber 5 Th. Kaliumcarbonat und 3 Th. Schwefel genommen (2 : 1.2), so entsteht eine fast carbonatfreie Schwefelleber nach Gleichung  $\gamma$ .

Diese zum inneren Arzneigebrauch zu verwendende Schwefelleber besitzt alle Eigenschaften der zu Bädern gebrauchten, nur sieht sie mehr rothgelbbraun aus und löst sich völlig klar in Wasser und nicht zu starkem Weingeist.

Durch Säuren wird Schwefelleber auch in Lösung unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas, Abscheidung von fein vertheiltem Schwefel und Bildung eines neuen Kaliumsalzes zersetzt, auf Zusatz grösserer Mengen Schwefel- oder Salzsäure nicht nur das Trisulfid, sondern auch das Thiosulfat (I. 413) und die aus

letzterem unter Abscheidung von Schwefel entstehende schweflige Säure zersetzt sich auch mit dem Wasserstoffsulfid unter Abscheidung von Schwefel:



Zu Bädern wird die Schwefelleber meistens unter Zusatz von Schwefelsäure, etwa auf 1 Th. der ersteren 3 Th. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5), angewendet, damit das Badewasser Wasserstoffsulfidgas gelöst und fein vertheilten Schwefel suspendirt enthält.

Zu erkennen ist Schwefelleber an ihren physikalischen Eigenschaften, der Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas beim Uebergiessen mit Säuren, der Bildung von braunem Silbersulfid auf einer Silbermünze, auf welche sie mit Wasser befeuchtet gelegt war, sowie an der Fällung von schwarzbraunen Metallsulfiden beim Mischen ihrer Lösung mit wässrigen Lösungen von Quecksilber-, Kupfer- und Bleisalzen (I. 363). Zur Nachweisung ihres Thiosulfats wird sie gepulvert wiederholt mit geringen Mengen kalten 90-procentigen Weingeists ausgezogen, welcher das Polysulfid löst, das Thiosulfat, event. Sulfat, ungelöst lässt. Dieser Rückstand wird mit sehr verdünnter wässriger Zinkacetatlösung digerirt, um die letzten Spuren von Sulfid in Zinksulfid umzuwandeln, der filtrirten Lösung demnächst das entstandene Zinkthiosulfat durch Ausschütteln mit Aether entzogen, der abgehobene Aetherauszug verdunstet, das zurückbleibende ölige Zinkthiosulfat in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit Salzsäure vermischt, wobei sich Schwefeldioxyd unter Abscheidung von Schwefel aus dem Thiosulfat entwickelt (Flücker).

Der Werth einer Schwefelleber ergibt sich aus der Menge von Wasserstoffsulfidgas, das sich aus einer gewogenen Menge durch Säuren entwickeln lässt (I. 379), wenn sie auch nicht das Maass für ihren Gehalt an Polysulfid ergibt, insofern vorhandenes Thiosulfat bei Säurezusatz Schwefeldioxyd entwickelt, und dieses sich mit einem Theil des gebildeten Wasserstoffsulfids in Wasser und Schwefel umsetzt (s. oben).

Zu prüfen ist Schwefelleber auf Beimischungen, die in einer zu Bädern dargestellten nicht ganz fehlen werden: Auf Kaliumcarbonat, -sulfat, -chlorid: Sie bleiben neben Thiosulfat ganz oder doch grösstentheils beim Ausziehen der gepulverten Schwefelleber mit kaltem 90procentigen Weingeist ungelöst; Carbonat ist im Rückstande an der weissen Trübung zu erkennen, welche das aus ihm mit Weinsäure (welche Thiosulfat nicht zersetzt) entwickelte Kohlendioxydgas in Kalkwasser hervorruft; Sulfat und Thiosulfat werden gelöst, wenn der Rückstand mit etwas fein vertheiltem Bleioxyd versetzt mit Wasser angerieben wird: In der filtrirten Lösung zersetzt überschüssige Salzsäure das Thiosulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel, aus der wieder zu filtrirenden Lösung würde Bariumchlorid event. weisses Bariumsulfat ausfallen; Chlorid wird in der erhitzten, filtrirten Lösung des Rückstandes in verdünnter Salpetersäure an der Abscheidung von weissem Silberchlorid durch Silbernitrat erkannt. Auf Kieselerde, Thonerde, Eisensulfür, freien Schwefel: Sie bleiben beim Lösen der Schwefelleber in der zehnfachen Menge Wasser ungelöst: Kieselerde ist beim Zusammenschmelzen des Rückstandes mit Phosphorsalz an einem Kiesel skelett in der glühenden Perle zu erkennen. Thonerde an einer blauen Färbung des mit Kobaltoxydnitratlösung behandelten Rückstandes beim Glühen in der Löthrobrflamme auf



Kohle, Eisensulfur verräth die schwarzgraue Farbe des Rückstandes, freien Schwefel die Schwefeldioxydentwicklung beim Erhitzen des Rückstandes bei Luftzutritt. Auf Arsen: Die wässrige Lösung der Schwefelleber wird mit Salpetersäure übersättigt zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und erhitzt, bis sich dabei kein Stickstoffdioxydgas mehr entwickelt, die Lösung des Rückstandes, welche Arsen als Kaliumarsenat enthalten müsste, wird im Marsh'schen Apparat auf Arsen geprüft (I. 560). Auf Natriumverbindungen: Die mit Weinsäure übersättigte Schwefelleberlösung wird zur vollständigen Austreibung des entwickelten Wasserstoffsulfids gekocht, die concentrirte Lösung scheidet beim Erkalten langsam Kaliumhydrotartrat aus, aber auch das Filtrat von diesem bei Gegenwart von Natriumverbindungen mit Kaliumhydrometaantimonat weisses krystallinisches Natriumhydrometaantimonat (I. 627).

## Natrium. Natrium.

Na. 23.

Dies dem Kalium sehr ähnliche Metall ist 1807 von H. Davy aus seiner Sauerstoffverbindung, dem Natron, in gleicher Weise elektrolytisch dargestellt worden, wie kurz vorher das Kalium aus dem Kali. Natriumverbindungen waren schon lange gekannt und im Gebrauch, namentlich Kochsalz, das im Meerwasser vorkommend den Küstenbewohnern bekannt werden musste, dann eine von den Israeliten zum Reinigen benutzte Substanz, welche im alten Testament neter genannt wird, mit Essig aufbrauste, höchst wahrscheinlich Natriumcarbonat war. Sie wurde von griechischen Schriftstellern als *νίτρον*, von lateinischen als *nitrum* beschrieben. Diese Namen sind später dem Salpeter gegeben worden; allein zu Plinius' Zeit wurde darunter Alkalicarbonat verstanden, was aus den von Plinius gemachten Angaben über sein Vorkommen in den ägyptischen Natronseen, über seine Eigenschaften, seine Substitution durch Potasche, seine Verwendung zu verschiedenen Zwecken hervorgeht. Im 15. Jahrhundert wurde Alkalicarbonat als Natron vom Salpeter (*nitrum*) unterschieden, aber erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts ein Unterschied zwischen Kalium- und Natriumcarbonat, zwischen Potasche, dem vegetabilischen Laugensalz und Soda, dem mineralischen Laugensalz (S. 6) gemacht auf Grund ausführlicher Untersuchungen über Kochsalz, und der Erkenntniss mancher Verschiedenheiten zwischen den aus beiden Alkalicarbonaten dargestellten Salzen.

Die Darstellung des Natriums blieb lange nach seiner ersten Abscheidung durch H. Davy schwierig, selbst noch, nachdem Gay-Lussac und Thénard, auch Brunner, sie ohne Anwendung von Galvanismus auszuführen lehrten, und wurde erst

leichter in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts, als Deville sie unter Benutzung der von Davy und Mareska für Kaliumbereitung eingeführten Verbesserungen vervollkommnete, namentlich vereinfachte.

Bei der grossen Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff, welche es mit dem Kalium theilt, kann es ebenso wenig wie dieses frei in der Natur vorkommen. Aber Natriumverbindungen sind allgemein verbreitet. Fast überall wo Kaliumverbindungen auftreten sind sie zu finden, stellenweis in weit grösseren Massen angehäuft als diese; keine ist mehr zu finden als Kochsalz, Natriumchlorid,  $\text{NaCl}$ . In oft mächtigen Lagern kommt es als Steinsalz namentlich in der Trias (Stassfurt) und der Tertiärformation (Wieliczka in Galizien) vor, ist zuweilen fast rein, meistens mit Gyps, Thon, Mergel durchsetzt, oder mit anderen Salzen (Abraumsalzen) bedeckt; es ist ein Hauptbestandtheil im Salz des Meerwassers, kommt reichlicher als in diesem im Wasser gewisser Salzseen (Eltonsee in der Kirgisensteppe, Todtes Meer) vor, so dass es stellenweis an ihren Ufern auswittert. Soolen, welche durch Einsickern von süssem Wasser in Steinsalzlager entstehen und zu Tage treten, sind oft sehr reich an Kochsalz (I. 301), Wasser von Quellen enthält es, welche aus salzführenden Erdschichten entspringen (alkalisch-muriatische Wässer); es fehlt in keinem Quell-, Brunnen- und Flusswasser ganz, was bei der Verbreitung des Kochsalzes im Boden und dessen Unfähigkeit, Natriumsalze ebenso wie Kaliumsalze aus durchsickernden Lösungen zu absorbiren und festzuhalten, erklärlich ist. Von sonst vorkommenden in Wasser löslichen Natriumverbindungen sind zu nennen: Natriumnitrat (Chilisalpeter),  $\text{NaNO}_3$ , tritt in Südperu und Bolivia in mächtigen Lagern auf; Natriumcarbonat ist neben Kochsalz im Wasser der ägyptischen Natronseen gelöst, wittert zu Zeiten an ihren Ufern als Trona,  $\text{Na}_4\text{C}_3\text{O}_8, 4\text{H}_2\text{O}$ , aus, bleibt bei gänzlichem Austrocknen der Seen massenhaft zurück, wird durch Taucher vom Boden eines Sees in Columbien geholt, in dem es während der heissen Jahreszeit als Urao,  $\text{Na}_4\text{C}_3\text{O}_8, 3-4\text{H}_2\text{O}$ , auskrystallisirt und wittert stellenweis in der Kirgisensteppe, in den Steppen Ungarns zwischen Theiss und Donau aus dem Boden aus; Natriumsulfat (Glaubersalz),  $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ , kommt im Salzgebirge zu Hallstadt und Aussee, sowie in mehreren Mineralwässern vor; Natriumpyroborat (Borax),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$ , im Wasser einiger Seen Thibets, an deren Ufern es auskrystallisirt, wird Tinkal genannt.

Von in Wasser unlöslichen Natriumverbindungen kommen in der Natur namentlich Silicate als Calcium- und Aluminium-Doppelsalze vor, theils als Mineralien wie Albit oder Natronfeld-

spath, Oligoklas, Andesin, Labrador, theils als wesentlicher Bestandtheil von Feldspath, Glimmer und Hornblende enthaltenen Gesteinen, in denen oft Kalium und Natrium sich gegenseitig in wechselnden Verhältnissen ersetzt finden, Natrium wohl selten ganz fehlt (I. 671).

Aus dem Boden nehmen die Pflanzen, namentlich nach seiner Verwitterung, Natriumverbindungen als unentbehrlichen Nährstoff auf, jedoch Landpflanzen weit weniger, Seepflanzen, in der Nähe von Salzlagern und an Küsten angesiedelte Salzpflanzen (*Salsola*, *Triglochin*, *Glaux*) bedeutend mehr als Kaliumverbindungen; sie enthalten verschiedene Natriumsalze gelöst, hinterlassen sie beim Verbrennen in ihrer Asche als Chlorid, Sulfat, Carbonat und Phosphat. Mit der Pflanzennahrung gelangen auch Natriumsalze in den thierischen und menschlichen Organismus, Kochsalz ist in vielen Organen und Secreten enthalten, ebenso Natriumphosphat, organisch-saure Natriumsalze. Aber nicht nur zu den verbreitetsten Bestandtheilen unserer Erde sind Natriumverbindungen zu zählen, sie sind auch in der Sonne und ihrer Atmosphäre spectroscopisch erkannt worden.

Die Darstellung des Natriums ist im Wesentlichen dieselbe, wie die des Kaliums (S. 8), ist einfacher und leichter als diese. Es wird durch galvanische Zersetzung des Natriumhydroxyds erhalten (H. Davy), durch Reduction desselben mit Eisen in Weissglühhitze (Gay-Lussac und Thénard), gewöhnlich aber durch Reduction von Soda (Natriumcarbonat) mit Kohle in Rothglühhitze (Brunner, Deville). Weil aber die Soda in der Hitze leichter schmilzt als Potasche, in Folge dessen nicht so innig mit der Kohle in Berührung bleiben würde, wie es zu ihrer Reduction nöthig ist, so fügt man zu der Mischung von Soda und Kohle etwas Kreide hinzu, welche die schmelzende Soda aufsaugt und so ihre Berührung mit Kohle möglich macht.

Man wendet möglichst reine wasserfreie Soda, und anstatt Holzkohle in der Regel magere Steinkohle an, weil sie beim Glühen der Mischung in Retorten Kohlenwasserstoff- und Wasserstoffgas entwickelt, welche das reducirte Natrium rasch in die Vorlagen führen. Nach Deville wird ein fein gepulvertes Gemenge von 30 Th. trockener Soda, 13 Th. Steinkohlen und 5 Th. Kreide erst in eisernen Tiegeln bis zum breiigen Fluss erhitzt, nach dem Erkalten die erhärtete Masse gröblich zerkleinert in schmiedeeiserne Röhren von 1.2 m Länge und 14 cm innerem Durchmesser gebracht, welche zu mehreren in einem Ofen liegen, an beiden Enden mit Deckplatten verschlossen werden. In der einen Platte steckt ein kurzes eisernes Rohr, durch welches beim Erhitzen der Retorten anfangs Gase entweichen, welche in

der Luft verbrennen, später Natriumdämpfe austreten, die in erst dann vorzulegenden eisernen Vorlagen condensirt werden. Eine explosive kohlige Masse, wie sie bei der Kaliumdestillation auftritt und leicht den Retortenhals verstopft, entsteht hier nicht. Das in den Vorlagen condensirte flüssige Natrium fliesst in darunter stehende, mit schwerem Steinkohlentheeröl oder Schieferöl halbgefüllte Gefässe und wird von dem darüber stehenden Oel getrennt noch flüssig in eiserne Formen gegossen, aus denen es in quadratischen Stangen von 2·5 cm Dicke und 3 dm Länge nach dem Erkalten herausgenommen wird. Diese werden mit geschmolzenem Paraffin überzogen, oder unter Steinkohlentheeröl, besser Paraffinöl, versandt, um sie vor Oxydation an der Luft zu schützen, können jedoch auch in gut schliessenden trocknen Gefässen aufbewahrt werden, da sie sich dann zwar mit einer Oxydschicht bald bedecken, diese aber die weitere Oxydation des Metalls verhindert.

Natrium ist bei  $-20^{\circ}$  hart, bei  $0^{\circ}$  dehnbar, bei gewöhnlicher Temperatur weich, knetbar, lässt sich schneiden, ist auf frischer Schnittfläche glänzend silberweiss, leuchtet dann im Dunkeln etwas mit grünlichem Licht, wird durch Oxydation aber sogleich matt. Sein spec. Gewicht ist nach Baumhauer 0·973 bei  $13\cdot5^{\circ}$ . Es erweicht bei etwa  $50^{\circ}$ , schmilzt bei  $95\cdot6^{\circ}$  (Bunsen), bildet in einer mit Wasserstoff gefüllten Glasröhre geschmolzen bei theilweisem Erkalten gestreifte, spitze, tetragonale Pyramiden (Long), verdampft bei Luftabschluss in Rothglühhitze, sein Dampf ist in dünnen Schichten farblos, in dicken purpurroth (Roscoe und Schuster). Es oxydirt sich in feuchter Luft, entzündet sich bei beginnender Glühhitze, und verbrennt mit glänzender gelber Flamme zu Oxyd, im Sauerstoffgase nach Harcourt sogar zu Dioxyd. Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur, es schwimmt lebhaft darauf herum unter Entwicklung von Wasserstoff, schmilzt, entzündet sich aber erst unter Verbrennung des Wasserstoffs, wenn das Wasser warm ist oder durch Zusatz von Gummi verdickt die Bewegung des Natriums verlangsamt.

Zu erkennen ist Natrium an seinen physikalischen Eigenschaften, an der gelben Färbung, welche es, wie seine Verbindungen, auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalium, einer nicht leuchtenden Flamme ertheilt; besonders leicht ist es an einer gelben Doppellinie im Spectrum solcher Flamme zu erkennen (Bd. I. Spectraltafel 5), die an Stelle der Fraunhofer'schen Linie D steht und noch bei geringsten Spuren von Natrium auftritt (I. 81). Weniger sicher lassen sich Natriumverbindungen in ihren Lösungen nachweisen, weil sie fast alle in Wasser löslich sind; doch können als Reagentien verwendet werden Kaliumhydrometaantimonat, welches auch aus kalihaltigen Natriumsalzlösungen weisses krystallinisches Natriumhydrometaantimonat fällt (I. 627), und Weinsäure, die jedoch nur in concentrirter Lösung zu Natronlauge



oder Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss gesetzt einen weissen voluminösen Niederschlag von Natriumhydratartrat hervorruft.

Zur quantitativen Bestimmung des Natriums in seinen Verbindungen wird es in Sulfat oder Chlorid übergeführt ganz wie das Kalium bei seiner Bestimmung (S. 11), und aus ihrer Menge die des Natriums berechnet: 100 Th. Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , = 32.39 Th., 100 Th. Natriumchlorid,  $\text{NaCl}$ , = 39.32 Th. Natrium. In den meisten Fällen wird aber Natrium neben Kalium zu bestimmen sein; das ist in angegebener Weise nicht möglich, aber nach einem Verfahren, das sich auf die Unlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids und die Löslichkeit des Natriumplatinchlorids in Weingeist gründet. Es wird zuerst, wie S. 11 angegeben ist, aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung einer gewogenen Menge Salz das Kalium als Kaliumplatinchlorid gefällt; die von diesem abfiltrirte Lösung, mit Einschluss des zum Waschen des Salzes gebrauchten Weingeists, enthält neben überschüssigem Platinchlorid alles Natrium als Natriumplatinchlorid gelöst. Waren Kalium und Natrium vorher in Chloride umgewandelt und diese gewogen, so entspricht die Gewichts Differenz zwischen den angewandten Chloriden und dem berechneten Kaliumchlorid der Menge des Natriumchlorids; war das nicht geschehen, so wird aus dem weingeistigen Filtrat von Kaliumplatinchlorid das Natriumchlorid, wie S. 72 angegeben, abgeschieden; oder es wird erst in einer Schale, dann in einem Porcellantiegel zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht (am besten im Wasserstoffgasstrom), dieser mit Wasser vollständig ausgezogen und in der vom reducirten Platin abfiltrirten Flüssigkeit das Chlor als Wasserstoffchlorid maassanalytisch bestimmt (I. 231): 100 Th. Wasserstoffchlorid = 63.01 Th. Natrium. Noch genauer verfährt man nach A. Mitscherlich, wenn man das Natriumchlorid enthaltende Filtrat mit Schwefelsäure befeuchtet zur Trockne verdampft, den Rückstand glüht, das gebildete Natriumsulfat in Wasser löst, die Lösung vom reducirten Platin abfiltrirt, das Filtrat verdunstet, den Rückstand glüht und wägt; aus der Menge des erhaltenen Natriumsulfats ist die des Natriums zu berechnen: 100 Th.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 32.39 Th. Natrium.

**Verbindungen des Natriums.** In seinem Vereinigungsbestreben mit anderen Elementen zeigt Natrium viel Aehnlichkeit mit Kalium (S. 11), es stimmt namentlich mit ihm im Verhalten gegen Wasserstoff überein, von dem es 237 Vol. bei 300 bis 420° aufnimmt und Natriumhydrid,  $\text{NaH}$ , bildet (Troost und Hautefeuille). Wird trockenes Ammoniakgas über geschmolzenes Natrium geleitet, so wird es in röthliches oder grünliches Natriumamid,  $\text{NH}_2\text{Na}$ , verwandelt (Gay-Lussac und Thénard); es gleicht dem Kalium in seinem Verhalten beim Erhitzen in Schwefeldampf, beim Einwirken von Sauerstoff, in seiner Indifferenz gegen Stickstoff. Dagegen unterscheidet es sich von ihm durch folgendes Verhalten: Chlor wirkt noch nicht einmal auf Natrium, wenn es zu schmelzen beginnt (Wanklyn), erst in höherer Temperatur vereinigen sich beide; in Brom bleibt es unverändert, wird auch beim Erhitzen mit Brom auf 100 bis 200° kaum verändert, und lässt sich mit Jod ohne wesentliche Reaction zusammenschmelzen (Merz und Weith). Aus Salpetersäure von 1.36 spec. Gew. treibt es Wasserstoffgas aus, das sich von selbst entzündet, aus Salpetersäure von

1.056 spec. Gew. nicht mehr (Th. Bloxam). Mit Kalium lässt es sich legiren: Eine Legirung von 16 Th. Kalium und 10 Th. Natrium entsteht beim Zusammentreffen beider Metalle unter Steinöl, eine andere unter heftiger Gasentwicklung, wenn Natrium in geschmolzenes Kaliumacetat eingetragen wird (Wanklyn); ein Natriumamalgam, das mehr noch als Kaliumamalgam bei chemischen Arbeiten zu Reductionen verwendet wird, erhält man, wenn man Quecksilber in feinem Strahl zu unter 90° warmem Steinöl geschmolzenem Natrium treten lässt, auch unter Zischen beim Eintragen von kleinen Stückchen Natrium in erwärmtes Quecksilber; letzteres wird nach Menge des Natriums mehr oder weniger fest, schon bei 3 Proc. Natrium fest, metallisch.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor, auch dem Cyan, ist Natrium nur in je einem Verhältniss verbunden bekannt.

Natriumchlorid, Natrium chloratum, Kochsalz (Chlor-natrium, Salzsaures Natron, Natrum muriaticum), Na Cl. Ist seit den ältesten Zeiten als Genussmittel gebraucht, von den Alten als Symbol der Gastfreundschaft dem einziehenden Fremden gereicht worden. Sie verstanden unter *ἅλς*, sal, freilich nicht ausschliesslich Kochsalz, sondern auch ihm ähnliche Stoffe, Kochsalz ist damit aber zuerst gemeint, denn der Name sal soll von sol hergeleitet sein, es ist das Salz, welches aus Meerwasser unter dem Einfluss der Sonne sich abschied. Kochsalz ist das beim Tempel des Jupiter Ammon in Lydien vorkommende Salz gewesen, welches Herodot im 5. Jahrh. v. Chr. *ἅλς αμμονιακός* nennt; sal ammoniacum wird Steinsalz noch im 5. Jahrh. v. Chr. von Synesius und Aetius genannt. Allmählig wurde dieser Name auf den Salmiak übertragen, seit dem 17. Jahrhundert diesem allein überlassen.

Welches Volk zuerst Salz gewonnen hat, ist nicht zu sagen, Dioscorides giebt die ältesten Nachrichten über die Benutzung des Seesalzes, Plinius weist auf seine Gewinnung durch Verdunsten von in Bassins abgelassenem Meerwasser, durch Abkochen von Wasser der Salzquellen, durch einfaches Aufgiessen solchen Wassers auf glühende Kohlen hin. Geber versucht schon im 8. Jahrhundert eine Reinigung des Kochsalzes. In Europa scheinen die Kelten zuerst Salz bereitet zu haben, das geht aus der keltischen Abstammung mehrerer noch jetzt gebräuchlicher Namen, wie Soole, Salzkothe, Halloren u. a. hervor. Lange teufte man Brunnen in die Salzlager zu seiner Gewinnung, spät erst bohrte man Salzlager an und förderte Soolen zum Versieden.

Nach Lavoisier's Anschauung über die Constitution der Salze war Kochsalz eine Verbindung zweier Oxyde, des Natrium-

und Muriumoxyds (I. 202), salzsaures Natron; als aber 1809 Gay-Lussac und Thénard darin das Fehlen von Sauerstoff nachgewiesen, erkannte es Davy für die Natriumverbindung des von ihm als Element hingestellten Chlors und nannte es Natriumchlorid.

Ueber sein Vorkommen als Steinsalz, Seesalz, Steppensalz, in wässriger Lösung als Soolen, Salzquellen s. S. 84. Meistens variirt der Kochsalzgehalt eines Steinsalzlagers in seinen einzelnen Theilen, reineres Natriumchlorid liegt in der Regel in seinen unteren, fremde Salze führendes in seinen oberen Theilen; zu denen, welche sehr reines Chlornatrium enthalten, gehören die Steinsalzlager von

|   |       |       |                |
|---|-------|-------|----------------|
| Wieliczka . . . . .                       | 100.0 | Proc. | (G. Bischoff)  |
| Berchtesgaden . . . . .                   | 99.8  | „     | (G. Bischoff)  |
| Hall in Tyrol . . . . .                   | 99.4  | „     | (G. Bischoff)  |
| Sosnica bei Gleiwitz . . . . .            | 99.0  | „     | (Sonnenschein) |
| Wilhelmsglück (Schwäbisch-Hall) . . . . . | 99.5  | „     | (v. Fehling)   |
| Stassfurt . . . . .                       | 97.5  | „     | (Rammelsberg). |

Von kochsalzreichen Soolen sind zu nennen die von

|                           |       |       |              |
|---------------------------|-------|-------|--------------|
| Schwäbisch-Hall . . . . . | 25.71 | Proc. | (v. Fehling) |
| Lüneburg . . . . .        | 24.66 | „     | (Hinüber)    |
| Artern . . . . .          | 23.65 | „     | (Deneke)     |
| Sulz . . . . .            | 23.47 | „     | (v. Fehling) |
| Rosenheim . . . . .       | 22.65 | „     | ( ? )        |
| Halle . . . . .           | 17.71 | „     | (Deneke).    |

Von den Salzen des Meerwassers sind etwa 78 Proc. Kochsalz, es enthält das Meerwasser bei durchschnittlich 3.43 Proc. Salz 2.7 Proc. Kochsalz (I. 299).

Aus Meerwasser wird Kochsalz in Frankreich, Spanien, Portugal, auf Sicilien, bei Triest, Ragusa dargestellt in sogenannten Salzgärten (portugiesisch *marinhas*, französische *marais salants*). Das sind flache Erdbecken in der Nähe der Küste oder von Buchten, welche vor Fluth geschützt etwas tiefer als das Meer liegen, mit mehreren Kanälen durchzogen sind, und dadurch in eine Anzahl flacher, aber umfangreicher Abtheilungen, sogenannte Beete, getheilt sind. Diese communiciren mit einander, können aber von einander abgesperrt werden, sind innen wasserdicht mit Lehm oder Ziegeln ausgekleidet und nehmen das Meerwasser meistens aus mehreren Becken, den sogenannten Aussenwerken auf, in die das Wasser direct aus dem Meere von selbst fliesst, oder mit Pumpen hineingehoben wird, nachdem es bereits geklärt ist. In grosser Oberfläche bieten sie das Wasser der Sonne und den warmen Winden, so dass es verdampft und endlich Kochsalz ausscheidet; aus grossen Beeten wird es während

des Verdampfens in immer kleinere und flachere geleitet, so dass das ausscheidende Salz leicht heraus zu nehmen ist. Die Mutterlauge, welche noch andere Salze gelöst hält, wie Natriumsulfat, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, wird auch noch auf diese, namentlich auf die beiden ersteren, verarbeitet. An Orten, wo das Brennmaterial nicht zu theuer ist, wird das Meerwasser in Salzgärten durch Sonnenwärme nur bis zu einem gewissen Grade concentrirt und weiter dann durch Verdampfen über Feuer Salz daraus gewonnen.

Am gewöhnlichsten wird Kochsalz durch Verdampfen von Soolen gewonnen, welche direct zu Tage treten, oder künstlich dadurch erzeugt werden, dass man Bohrlöcher in Steinsalzlager treibt, Wasser hineinfließen lässt und die entstehende gesättigte Lösung nach einiger Zeit herauspumpt. Enthalten die natürlichen Soolen unter 14 bis 16 Proc. Salz, so sind sie nicht siedewürdig, ihre Verdampfung bis zur Ausscheidung des Salzes würde zu kostspielig sein. Solche Soolen werden vor dem Versieden entweder durch Lösen von Steinsalz angereichert, oder auf Gradirwerken durch freiwilliges Verdunsten an der Luft concentrirt. Es besteht ein Gradirwerk wesentlich aus einem oberen Soolbehälter, aus dem die Soole in Tropfen herabfließt, aus einem Behälter am Boden zur Aufnahme der herabtröpfelnden Soole, und aus einer aus Reisigbündeln regelmässig aufgebauten einfachen, oder doppelten Wand zur Verlangsamung des Tropfenfalles, die den ganzen Raum zwischen beiden Behältern ausfüllt; dazu kommen die Maschinen zum Hinaufheben der Soole. Das Werk wird so angelegt, dass die in der warmen Jahreszeit am Orte herrschenden Winde es seitwärts durchstreichen und das Verdunsten der durch die Wand tropfenden Soole befördern.

Durch ein- oder mehrmaliges Gradiren der Soole wird sie nicht nur für das Versieden genügend concentrirt, sondern auch reiner, denn es setzen sich auf dem Reisig der Wände, gewöhnlich Schwarzdorn, Krusten ab, der Dornstein, welcher aus Gyps, Calcium- und Magnesiumcarbonat und etwas Glaubersalz besteht.

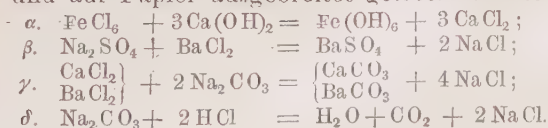
Zum Versieden wird die genügend concentrirte Soole in flache eiserne Pfannen gebracht, von denen 2 oder 4 zusammenstehen. Das Eigenthümliche in der Technik des Salzsiedens, das Abweichen von anderen ähnlichen Processen ist in der Eigenschaft des Kochsalzes begründet, in Wasser bei Siedhitze kaum löslicher zu sein als bei gewöhnlicher Temperatur; es scheidet sich also nicht aus beim Erkalten einer heiss gesättigten Soole. Das Sieden der Soole währt ununterbrochen 2 bis 3 Wochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers durch neue Soole, bis die Pfanne mit siedend concentrirter Soole gefüllt ist. Die



schwerlöslichen Salze, welche auch den Dornstein bildeten, scheiden sich dabei theils als Schaum, theils als Bodensatz (Pfannenstein) ab, und müssen ab und zu entfernt werden; endlich aber bleibt die Soole klar, und wenn sie in Siedhitze eine Salzhaut zeigt, so ist sie gaar. Dann beginnt das Soggen: Die Temperatur der Soole wird auf 50° erhalten, wobei die entstandene Salzhaut aus der Soole in kleinen Krystallen zu Boden sinkt, eine andere sich fortwährend wieder bildet, wieder Krystalle ausscheidet und so fort. Das ausgeschiedene Kochsalz wird sogleich mit Holzschaufeln herausgenommen, ausgewirkt, in konisch geformte Körbe von Weidengeflecht gebracht, die neben die Pfannen gestellt sind, und in diesen Körben nach dem Abfließen der Mutterlange in die Pfannen mit frischer Soole abgewaschen. Dann wird es in Darrstuben ausgebreitet, die vom Feuer der Pfannen mit geheizt werden, und endlich trocken in Fässer oder Säcke verpackt in den Handel gebracht.

Das so gewonnene Salz ist zwar nicht reines Natriumchlorid, kann aber zu allen Zwecken in der Grossindustrie, zur Darstellung chemischer und pharmaceutischer Präparate, auch als Genussmittel namentlich dann gebraucht werden, wenn es nicht durch einen Gehalt an leicht in feuchter Luft zerfliesslichem Magnesiumchlorid feucht geworden ist und dann bitterlich schmeckt. Einige Steinsalzlager geben aus ihnen bergmännisch gefördertes Salz reiner, als es durch Versieden von Soolen gewonnen werden kann; gilt es aber chemisch reines Natriumchlorid zu verwenden, so lässt sich dieses in folgender Weise erhalten:

Es wird wässrige Kochsalzlösung mit etwas Kalkmilch versetzt etwa 8 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, wobei gelöstes Eisenchlorid zersetzt wird, Eisenhydroxyd sich ausscheidet, Calciumchlorid sich löst ( $\alpha$ ). Nun wird filtrirt, das Filtrat mit Bariumchlorid versetzt, um gelöstes Natriumsulfat zu zersetzen, Bariumsulfat fällt aus, Natriumchlorid wird gelöst ( $\beta$ ). Darauf wird die Lösung mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt, dadurch aus dem hinein gebrachten Calcium- und Bariumchlorid, Calcium- resp. Bariumcarbonat gefällt, sich lösendes Natriumchlorid gebildet ( $\gamma$ ); endlich wird die zu filtrirende Lösung mit reiner Salzsäure neutralisirt, um überschüssig zugefügtes Natriumcarbonat zu zersetzen ( $\delta$ ). Die Lösung giebt beim Verdampfen unter Umrühren reines krystallisirtes Natriumchlorid, das auf einem Trichter gesammelt und auf Papier ausgebreitet getrocknet wird:



Steinsalz kommt gewöhnlich in durchscheinenden, farblosen, durch Verunreinigungen auch bläulich oder röthlich gefärbten unregelmässigen Massen vor, die in der Richtung von Würfelflächen spaltbar sind, kommt aber auch in Würfeln selbst vor, seltener in Octäedern. Kochsalz krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner gesättigten Lösung in kleinen Würfeln aus, die sich zum Theil an der Oberfläche der Lösung zu undurchsichtigen, vierseitigen, innen hohlen, mit der Spitze nach unten gerichteten Pyramiden mit treppenförmigen Wänden gruppiren; nur bei gleichzeitiger Anwesenheit gewisser Stoffe, wie Harnstoff, Borsäure, Kleesalz, krystallisirt es in anderen tesserale Formen. Reines Kochsalz ist geruchlos, schmeckt eigenthümlich, hat bei  $0^{\circ} = 2.16$  spec. Gew. (Quincke), ist nicht hygroskopisch. Beim Erhitzen bis etwa  $200^{\circ}$  verknistert es lebhaft, es decrepitiert, weil die zwischen den einzelnen Kryställchen mechanisch eingeschlossene Mutterlauge sich ausdehnt und dadurch die Krystalle zerspringen; bei  $776^{\circ}$  schmilzt es (Carnelley), beginnt dabei schon zu verdampfen, bei Weissglühhitze verflüchtigt es sich bedeutend, ohne aber vorher zersetzt zu werden; nach dem Schmelzen erstarrt es beim Erkalten zu einer weissen, glänzenden Masse von blättrigem Gefüge.

Es ist in Wasser löslich, in heissem kaum mehr als in kaltem, in Weingeist fast unlöslich. Aus einer concentrirten wässrigen Lösung, die neutral reagirt und unter Erkältung der Mischung entsteht (I. 309), wird das Salz durch Zusatz von Weingeist, ebenso durch Einleiten von Wasserstoffchloridgas, welches mit dem Wasser der Lösung Salzsäure bildet, in kleinen Würfeln ausgeschieden. Nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser folgende Mengen Kochsalz:

|                             |           |                             |           |
|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|
| bei $-10^{\circ}$ . . . . . | 33.49 Th. | bei $+40^{\circ}$ . . . . . | 36.64 Th. |
| 5 $^{\circ}$ . . . . .      | 34.22 "   | 60 $^{\circ}$ . . . . .     | 37.25 "   |
| 0 $^{\circ}$ . . . . .      | 35.52 "   | 70 $^{\circ}$ . . . . .     | 37.88 "   |
| + 5 $^{\circ}$ . . . . .    | 35.63 "   | 80 $^{\circ}$ . . . . .     | 38.22 "   |
| 9 $^{\circ}$ . . . . .      | 35.71 "   | 90 $^{\circ}$ . . . . .     | 38.87 "   |
| 14 $^{\circ}$ . . . . .     | 35.87 "   | 100 $^{\circ}$ . . . . .    | 39.61 "   |
| 25 $^{\circ}$ . . . . .     | 36.13 "   | 109.7 $^{\circ}$ . . . . .  | 40.30 "   |

woraus sich nachstehender Procentgehalt an Salz ergibt für eine

|   |             |
|---|-------------|
| bei $-10^{\circ}$ gesättigte Lösung . . . . . | 25.08 Proc. |
| 0 $^{\circ}$ " " . . . . .                    | 26.21 "     |
| + 5 $^{\circ}$ " " . . . . .                  | 26.27 "     |
| 109.7 $^{\circ}$ " " . . . . .                | 28.75 "     |

Das specifische Gewicht der Lösungen steigt mit dem Kochsalzgehalt nach Gerlach bei  $15^{\circ}$  in folgendem Verhältniss:

|             |         |         |         |         |         |         |         |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Proc.       | 1       | 5       | 10      | 15      | 20      | 25      | 26      |
| Spec. Gew.: | 1.0072. | 1.0362. | 1.0733. | 1.1114. | 1.1510. | 1.1922. | 1.2009. |

Wird eine gesättigte wässrige Kochsalzlösung auf — 5 bis 10° abgekühlt, so scheidet sie monokline Krystalle eines wasserhaltigen Natriumchlorids aus,  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Lowitz), die bei 0° zerfließen und in kleine Würfel zerfallen; die von diesen getrennte Lösung erstarrt wiederum bei starkem Abkühlen zu Krystallen, deren Zusammensetzung die Formel  $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ausdrückt.

Beim Ueberleiten von Luft und Wasserdampf über erhitztes Natriumchlorid verliert es Chlor, das als Wasserstoffchlorid entweicht, und Natron hinterbleibt (S. Cabot); gleiche Zersetzung erleidet es theilweis beim Schmelzen am Platindraht in einer Gasflamme, weshalb eine Kochsalzperle alkalisch reagirt. Mit Schwefelsäure giebt es Wasserstoffchlorid (I. 220), mit Schwefelsäure und Braunstein oder anderen oxydirend wirkenden Stoffen zusammen erhitzt entweicht sein Chlor (I. 206). Wird es mit gleichen Molekülen Ammoniumchlorid in Wasser gelöst, so entsteht ein Doppelsalz (E. Chevreul).

Das Kochsalz wirkt antiseptisch, conservirt organische Substanzen, obgleich es nach Calvert Vibrionen nicht tödtet; auf den Thierkörper wirkt es in der Weise, dass es die Wasserconsumtion des Thieres steigert, den Stickstoffumsatz vermehrt, nicht aber wesentlich die Verdaulichkeit der Nährstoffe beeinflusst (Weisske); seine günstige Wirkung auf die Vegetation beruht auf seiner Zersetzung mit dem Calciumcarbonat des Bodens in abfließendes Calciumchlorid und Natriumcarbonat, welches letztere von der Ackerkrume festgehalten, und durch die aus der Zersetzung organischer Substanzen entstehende Salpetersäure in Natriumnitrat verwandelt wird. Kochsalz dient zur Gewinnung vieler Präparate, von Chlor, Salzsäure, Soda, Glaubersalz, Salmiak, es wird in der Glas- und Seifenfabrikation, in Färbereien, Druckereien, Gerbereien verwendet, und ist ein für längere Zeit nicht zu entbehrendes Genuss- und Nahrungsmittel der Bewohner aller cultivirten Länder, von denen durchschnittlich jeder 6 bis 7·5 Kg jährlich verbraucht.

Zu erkennen ist Natriumchlorid ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an den S. 86 angegebenen Reactionen für Natrium, sowie an den Bd. I. 230 angegebenen für Wasserstoffchlorid; die quantitative Bestimmung seines Natriums s. S. 87, seines Chlors als Wasserstoffchlorid s. Bd. I. 230, seine quantitative Bestimmung bei Gegenwart von Kaliumchlorid s. S. 87. 100 Th.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 82\cdot39$  Th.  $\text{NaCl}$ , 100 Th.  $\text{HCl} = 160\cdot27$  Th.  $\text{NaCl}$ .

Zu prüfen ist Natriumchlorid auf gewisse Verunreinigungen, die wohl in einigen Steinsalzarten ganz fehlen, in dem für Küchenbedarf producirten, für pharmaceutische Zwecke sehr brauchbaren Kochsalz meistens nur in geringer Menge auftreten, in dem in der Grossindustrie, z. B. für Sodafabrikation gebrauchten aber auch in grösserer Menge vorkommen. Auf Wasser: Es ergibt sich aus dem Gewichtsverlust einer gewogenen Menge des zerriebenen

Kochsalzes beim Austrocknen bei 150°; auf Kaliumchlorid: Bei seiner Gegenwart giebt die concentrirte wässrige Lösung des Salzes, aus der bereits ein Theil des Natriumchlorids ausgeschieden ist, mit überschüssigem Platinchlorid und  $\frac{1}{5}$  Vol. Weingeist vermischt einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid (S. 11); auf Nitrate: Sie veranlassen beim Erhitzen der mit Schwefelsäure vermischten Salzlösung die Entwicklung von Chlor, welches Kaliumjodidkleisterpapier bläuet; auf Jodide und Bromide: Sie werden dem fein gepulverten Salz mit warmem 90procentigen Weingeist entzogen, im Auszuge ist nach Zusatz von etwas Wasser und Verdampfen des Weingeists das Jod durch rauchende Salpetersäure, hinterher das Brom durch Chlorwasser frei zu machen, beide sind nach einander mit Kohlenstoffsulfid auszuschütteln (I. 236 und 259); auf Sulfate, Calcium- und Magnesiumchlorid: wie Kaliumchlorid zu prüfen; um Calcium neben Magnesium zu erkennen wird aus der Lösung erst mit Ammoniumoxalat das Calcium als weisses Oxalat gefällt, dann aus dem Filtrat mit Natriumphosphat und Ammoniak das Magnesium als weisses Ammonmagnesiumphosphat; auf Blei, Kupfer: Die Lösung darf durch Wasserstoffsulfid nicht gefällt werden; auf Eisen: Sie darf durch Ammoniumhydrosulfid nicht gefällt werden, beim Zusatz von Gerbsäure kein blauschwarzes Eisenoxytannat, von gelbem Blutlaugensalz kein Berlinerblau ausscheiden ( $2 \text{ FeCl}_2 + 3 \text{ K}_4 \text{ FeCy}_6 = 12 \text{ KCl} + \text{Fe}_2 (\text{FeCy}_6)_3$ ).

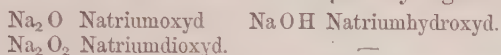
Natriumjodid, NaJ, ist als Medicament nicht gebräuchlich. Aus den Elementen lässt es sich nicht direct gewinnen (S. 87), wohl aber wie Kaliumjodid aus Jod und den entsprechenden Natriumverbindungen. Weisses, in feuchter Luft zerfliessliches Salz, das schon beim Aufbewahren, mehr noch beim Glühen etwas Jod verliert, schwerer als Kaliumjodid schmilzt, weniger leicht dabei verdampft. Es ist in Wasser und Weingeist löslich; 1 Th. Salz löst sich in 0.63 Th. Wasser von 0°, in 0.56 Th. von 20°, die gesättigte Lösung siedet bei 141°, sie löst Jod auf. Das aus heisser concentrirter wässriger Lösung schon bei 40° auskrystallisirende Salz erscheint in Würfeln, das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirende in monoklinen Säulen als wasserhaltiges Salz,  $\text{NaJ}, 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ , wie Natriumchlorid bei — 10°. Es ist darin Natrium nachzuweisen (S. 86), ebenso Jod (s. Kaliumjodid).

Natriumbromid, NaBr, ist in der Pharm. germ. nicht aufgenommen, aber in neuerer Zeit öfter als Medicament angewendet. Es lässt sich ebenso wenig wie Natriumjodid direct aus seinen Elementen darstellen (S. 87), doch wie Kaliumbromid aus Brom und den entsprechenden Natriumverbindungen gewinnen. Weisses Salz, das aus seiner concentrirten Lösung über 30° krystallisirend in Würfeln erscheint, unter 30° aber sich in monoklinen Säulen,  $\text{NaBr}, 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ , ausscheidet; letztere Krystalle sind luftbeständig, schmelzen beim Erhitzen unter Wasserverlust. Es ist in Wasser und Weingeist löslich; 1 Th. wasserfreies Salz löst sich in 1.29 Th. Wasser von 0°, in 1.13 Th. von 20°, die



gesättigte Lösung siedet bei 121°. Nachweisung von Natrium s. S. 86, von Brom s. Bd. I. 259.

Mit Sauerstoff ist Natrium in zwei Oxyden verbunden, von denen das eine mit Wasser ein Hydroxyd giebt:



ausserdem scheint noch ein niedereres Oxyd zu existiren.

Natriumoxyd, Natron,  $\text{Na}_2\text{O}$ , entsteht neben dem Dioxyd beim Erhitzen des Natriums in trockner Luft unter Verbrennung mit glänzendem Licht, beim Zusammenschmelzen von 40 Th. Natriumhydroxyd mit 23 Th. Natrium unter Wasserstoffentwicklung (s. S. 36). Es gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften dem Kali, vereinigt sich mit Wasser unter starkem Erhitzen zu

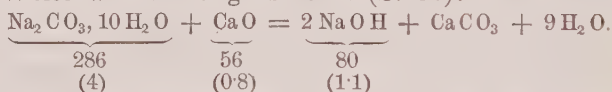
Natriumhydroxyd, (Aetznatron, Natronhydrat),  $\text{NaOH}$ . Bereits 1702 hatte Stahl auf ein Alkali im Kochsalz hingewiesen, das von dem aus Holzasche darzustellenden verschieden sei und ihm im ätzenden Zustande bekannt gewesen sein muss, da es nach seiner Beschreibung aus der Luft Feuchtigkeit anziehe. Duhamel du Monceau berichtete 1736 über diese eigenthümliche alkalische Kochsalzbase an die Pariser Akademie, welche er durch Erhitzen des Kochsalzes mit Salpetersäure, Verpuffen des entstandenen Natriumnitrats nach Zusatz von Kohlenpulver und Auslaugen des Rückstandes mit Wasser meinte erhalten zu haben. Er hatte aber Natriumcarbonat erhalten, das er als ein von Erden und Potasche verschiedenes Alkali erkannte, mit dem ägyptischen Natron (S. 83), mit der in Spanien aus Asche von Seestrandpflanzen mit Wasser auszulaugenden Soda übereinstimmend erklärte, das auch im Borax und Glaubersalz vorkommen solle. Das eigentliche Natron wurde erst 1755 von Black in gleicher Weise aus Soda gewonnen, wie Kali aus Potasche. Beide Aetzalkalien galten dann als Elemente, bis aus ihnen 1807 von Davy die Metalle abgeschieden wurden. Die Verschiedenheit derselben liess auf die Verschiedenheit der sonst viel Aehnlichkeit mit einander habenden Aetzalkalien schliessen und die Erkennung der Constitution des Aetzkalis als Kalihydrat und Kaliumhydroxyd führte alsbald zur Annahme einer ähnlichen Constitution des Aetznatrons als Natronhydrat und Natriumhydroxyd.

Es bildet sich wie Kaliumhydroxyd aus Natrium, bei allmähligem Zusammenbringen desselben in einem geräumigen, von aussen gut zu kühlenden Silbergefäss mit wenig Wasser ( $\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ ), beim Einwirken siedender Natriumsalzlösung auf Metallhydroxyde oder -Oxyde, deren Metall mit der

Säure des Natriumsalzes eine in Wasser unlösliche, oder schwer lösliche Verbindung bildet; z. B. bleibt es gelöst beim Sieden einer Kochsalzlösung mit Bleioxyd unter Abscheidung von Bleichlorid ( $2 \text{NaCl} + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{PbCl}_2$ ) (Scheele), beim Erhitzen von Natriumsulfatlösung mit Barytwasser unter Abscheidung von Bariumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{BaSO}_4$ ) (Kölreuter), beim Erhitzen desselben Salzes in Lösung mit Kalk unter hohem Druck (Hunter), beim Kochen einer Natriumsulfidlösung mit Kupferoxyd unter Abscheidung von Kupfersulfid (Prückner), vor Allem beim Zersetzen einer Natriumcarbonatlösung mit Kalkmilch (s. unten). Ferner bildet es sich beim Erhitzen von Chilisalpeter (Natriumnitrat) mit Aetzkali neben Kaliumnitrat ( $\text{NaNO}_3 + \text{KOH} = \text{NaOH} + \text{KNO}_3$ ), beim Erhitzen von Chilisalpeter mit einer äquivalenten Menge Kreide und Ausziehen der Masse mit Wasser (Lieber), beim Ueberleiten von überhitztem Wasserdampf über erhitztes Kochsalz (Viedt und Cabot), oder über ein erhitztes Gemenge von Kochsalz und Thonerde (Grüneberg und Vorster).

In der Pharm. germ. ist Natriumhydroxyd nur als wässrige Lösung aufgenommen, als

Liquor Natri caustici, Aetznatronlauge (Aetzlauge, Natronlauge). Sie wird für pharmaceutische Verwendung in der Regel durch Zersetzen von Soda mit Kalkmilch ganz in derselben Weise wie Kalilauge bereitet (S. 37):



Es wird einer siedenden Lösung von 4 Th. krystallisirter Soda in 16 Th. Wasser eine aus 1 Th. Kalk und 4 Th. Wasser bereitete Kalkmilch zugesetzt u. s. w. Da Natriumcarbonat sich leichter als Kaliumcarbonat mit Kalk umsetzt, so kann man etwas concentrirtere Sodalösung als Potaschelösung verwenden, doch darf auch sie nicht über 1.12 spec. Gew. haben, wenn die Zersetzung vollständig sein soll. Aus dem Grunde erfolgt die Zersetzung auch schon ohne Erwärmen bei längerem Stehen und öfterem Schütteln der Mischung in verschlossenen Gefäßen.

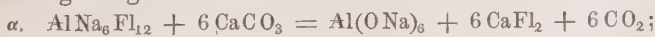
Aetznatronlauge besitzt die physikalischen Eigenschaften der Aetzkalilauge (S. 38), nimmt ebenso leicht wie sie Kohlendioxyd aus der Luft auf; ihr Natriumhydroxydgehalt ergibt sich aus ihrem specifischen Gewicht, das der officinellen soll 1.33 bis 1.334 sein und entspricht etwa 30 Proc. Natriumhydroxyd. Nach darauf bezüglichen Angaben von Dalton und Tünnermann haben Schiff und Gerlach den Gehalt der Natronlauge bei 15° berechnet:

| Specificisches Gewicht: | Natriumhydroxyd in Procenten: | Specificisches Gewicht: | Natriumhydroxyd in Procenten: |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 1·059 . . . .           | 5                             | 1·437 . . . .           | 40                            |
| 1·115 . . . .           | 10                            | 1·488 . . . .           | 45                            |
| 1·170 . . . .           | 15                            | 1·540 . . . .           | 50                            |
| 1·225 . . . .           | 20                            | 1·591 . . . .           | 55                            |
| 1·279 . . . .           | 25                            | 1·643 . . . .           | 60                            |
| 1·332 . . . .           | 30                            | 1·659 . . . .           | 65                            |
| 1·384 . . . .           | 35                            | 1·748 . . . .           | 70                            |

Wird die Natronlauge in einem eisernen oder silbernen Kessel abgedampft, so krystallisirt aus ihr bei 1·365 spec. Gewicht und grosser Abkühlung wasserhaltiges Natriumhydroxyd, 2 NaOH, 7 H<sub>2</sub>O, und zwar in farblosen, glasartigen, rhombischen Prismen (Hermes), die bei 6° schmelzen, neben Schwefelsäure stehend allmählig 4 Mol. Wasser verlieren. Wird sie nicht ganz so weit verdampft, so scheidet sie bei ruhigem Stehen und Erkalten fremde Salze ab, sofern nicht reine Soda zu ihrer Gewinnung verwandt war, und wird sie dann weiter verdampft bis etwa zu 1·65 spec. Gew., so wird sie beim Erkalten zu

Festem Natriumhydroxyd (Natron, Seifenstein) erstarren. Für technischen Gebrauch, namentlich zur Seifenfabrikation, werden jedoch festes Natron und Natronlauge selten aus reiner Soda dargestellt, sondern aus solcher, welche neben anderen Präparaten in der chemischen Industrie gewonnen wurde, z. B.

a) Bei der Gewinnung von Thonerdepräparaten aus Kryolith (s. Aluminium). Dieses Mineral ist Aluminiumnatriumfluorid, AlNa<sub>6</sub>Fl<sub>12</sub>, kommt in reichhaltigem Lager in Südgrönland auf der Südseite der Arsuk-Bucht vor. Es wird fein gemahlen mit Schlemmkreide innig gemischt, die Mischung nach Zusatz von etwas Flussspath geglühet, dem Glührückstande mit Wasser das gebildete Natriumaluminat entzogen und in diesen Auszug Kohlendioxyd geleitet, wobei eine etwas Natriumcarbonat enthaltende, wasserhaltige Thonerde in einer sehr reinen Sodalösung ausgefällt wird:



Die von der Thonerde abgegossene Sodalösung wird dann mit Kalk in Natronlauge verwandelt.

b) Bei der Gewinnung von Soda nach Leblanc's Methode (s. Natriumcarbonat). Seit 1851 wird namentlich in englischen Sodafabriken die Sodarohlauge auf Aetznatron verarbeitet, aus welcher Soda grösstentheils auskrystallisirt ist, in der neben Natriumhydroxyd noch Natriumcarbonat, -sulfat, -chlorid, -sulfid, -cyanid, Natriumferrocyanür und Natriumferrisulfid (Na<sub>2</sub>FeS<sub>4</sub>, 4 H<sub>2</sub>O) gelöst sind. Letzteres veranlasst die rothe Färbung der Lauge,

daher ihr Name „Rothlauge“. Die Rohsoda enthält ursprünglich kein Aetznatron, sondern es entsteht erst bei ihrem Auslaugen mit Wasser durch Einwirkung des bei dem Sodaprocess aus Kalkstein entstandenen Kalks auf Soda; es ist besonders dann in reichlicher Menge darin, wenn bei der Sodafabrikation die Menge der Kohle in der Leblanc'schen Mischung vergrössert, die Mischung länger wie gewöhnlich geschmolzen, und die Rohsoda mit 50° warmem Wasser ausgelaugt wird. Diese Sodarothlauge wird in eisernen Pfannen bis zu 1·5 spec. Gew. eingedampft, das dabei sich ausscheidende Natriumcarbonat und -sulfat herausgenommen; ist bei weiterem Eindampfen ihre Temperatur auf 155° gestiegen, so fügt man 3 bis 4 Proc. des zu erwartenden Natrons Chilisalpeter (Natriumnitrat) hinzu, oxydirt dadurch die Sulfide und Cyanide, letztere unter Entwicklung von Ammoniak und Stickstoff und Abscheidung von Graphit (I. 692). Letzterer verschwindet bei fortgesetztem Erhitzen; ist die Reaction beendet, so wird die Lauge nach Absetzen von Eisenoxyd in Eisenblecheylinder gegossen, sie erstarrt beim Erkalten.

Jetzt dampft man häufig die Rothlauge in gusseisernen Kesseln für sich allein ein und erhitzt die Masse, bis sie rothglühend ist, damit sich die Cyanide von selbst unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Graphit zersetzen. Man leitet dann durch die rothglühende, ruhig schmelzende Masse mittelst eines eisernen Rohrs einen Luftstrom, bis die Sulfide vollständig oxydirt sind, lässt die Schmelze kurze Zeit zum Absetzen des gebildeten Eisenoxyds stehen und giesst darauf die obere fast weisse Schicht Natronhydrat in eiserne Formen zum Erkalten (W. Helbig).

Chemisch reines Natriumhydroxyd wird natürlich so nicht gewonnen. Das ist am bequemsten bei den jetzt nicht mehr hohen Preisen des Natriums aus diesem mit Wasser zu erhalten (s. S. 95); die Lösung wird in einen silbernen Kessel eingedampft, der Rückstand geschmolzen und auf eine Silberplatte ausgegossen.

Natriumhydroxyd erscheint im Handel nicht wie das Kaliumhydroxyd in Stangen, sondern in weissen, spröden, unregelmässigen Stücken von faserigem Gefüge und 2·13 spec. Gew. (Filhol). Es gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften sehr dem Kaliumhydroxyd, schmilzt bei beginnender Rothgluth, verflüchtigt sich jedoch schwerer als jenes in höherer Temperatur, zerfällt in Weissglühhitze in seine Elemente. Es zerfliesst in feuchter Luft, wird aber bald durch Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft in festes, trocken bleibendes Natriumcarbonat verwandelt, während zerflossenes Kaliumhydroxyd zerfliessliches



Kaliumcarbonat wird. Es löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser (1 Th. Wasser von 18° : 0·6 Th. NaOH, Osann), ebenso nicht schwer in Weingeist, die Lösungen schmecken und reagiren stark alkalisch.

Wie das Kaliumhydroxyd ist Natriumhydroxyd eine starke Base, es fällt aus den Lösungen der Metall- und Erdalkalimetallsalze Hydroxyde oder Oxyde, von denen sich einige, wie Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd wie Säuren gegen Natron verhalten, mit ihm lösliche Salze bilden, z. B. Natriumaluminat (s. S. 97).

Zu erkennen ist Natriumhydroxyd an seinen physikalischen Eigenschaften, die es nur mit Kaliumhydroxyd theilt; von diesem ist es aber leicht zu unterscheiden durch die gelbe Färbung einer nicht leuchtenden Gasflamme, in welche etwas Natriumhydroxyd am Platindraht zum Glühen gebracht wird, durch das charakteristische Spectrum solcher Natriumflamme, sowie durch die nicht eintretende Fällung seiner wässrigen, mit Salzsäure übersättigten Lösung auf Zusatz von Platinchlorid. Sein Gehalt an Natriumhydroxyd wird maassanalytisch ermittelt durch Bestimmung des Sättigungsvermögens einer gewogenen Menge desselben durch Normalsäure: 1 cbcm Normalschwefelsäure = 0·049 g  $H_2SO_4$ . = 0·04 g NaOH. Die Bestimmung des Natriumhydroxyds neben Natriumcarbonat ist gleich der des Kaliumhydroxyds neben Kaliumcarbonat (S. 73).

Zu prüfen ist Natronlauge, ebenso die wässrige Lösung des Natriumhydroxyds, auf dieselben Verunreinigungen, welche auch in der Kalilauge und dem Kaliumhydroxyd vorkommen können (S. 40), nur statt auf Natriumhydroxyd auf Kaliumhydroxyd, statt auf Kaliumsalze auf Natriumsalze, ferner auf Silicate, Thonerde, Salpeter wie S. 40 angegeben ist; ausserdem auf Sulfide: Sie veranlassen die braune Färbung einer geringen Menge Bleiweisspulver durch Bleisulfid, nachdem es mit der Lösung zusammengeschüttelt war; auf Cyanide: Bei ihrer Gegenwart wird die mit etwas Eisenoxydsulfat versetzte Lösung nach tüchtigem Schütteln mit dem entstandenen Niederschlage auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure blau gefärbt erscheinen (I. 748).

Natriumhydroxyd und Natronlauge werden zu gleichen und ähnlichen Zwecken wie Kaliumhydroxyd und Kalilauge verwendet; da sie billiger sind als diese, werden sie weit mehr als sie gebraucht in der Analyse, zur Darstellung von Präparaten, zu Zersetzungen, in der Technik, namentlich zur Darstellung harter Seifen u. a. Fabrikate.

Natriumdioxyd,  $Na_2O_2$ , =  $(ONa)_2$ , entsteht neben Oxyd bei der Oxydation des Natriums, beim Glühen von Natriumnitrat ( $2 NaNO_3 = Na_2O_2 + 2 NO_2$ ) (Gay-Lussac und Thénard), ist eine weisse, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdende hygroskopische Masse, die aus der Luft Kohlendioxyd aufnimmt und sich unter Sauerstoffverlust in Natriumcarbonat verwandelt. Ist in Wasser unter Erhitzung löslich; die Lösung scheidet beim Verdunsten ohne Erwärmung neben Schwefelsäure tafelförmige Krystalle eines wasserhaltigen Dioxyds,  $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ ,

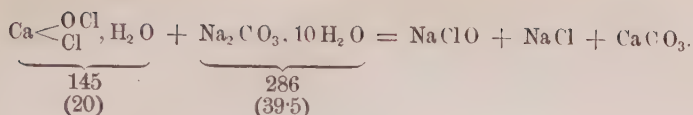
aus, beim Sieden aber wird sie unter Sauerstoffverlust zu Natronlauge.

Oxysalze des Natriums. Sie bilden sich in gleicher Weise wie die Oxysalze des Kaliums aus Oxysäuren und Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat, sind wie diese meistens krystallisirbar, in Wasser fast sämmtlich, in Weingeist theilweis löslich. Von ihnen sind als in der Pharmacie, Medicin, der analytischen Chemie gebräuchlich zu nennen:

Natriumhypochlorit (Unterchlorigsaures Natrium, Chloratron, *Natrum hypochlorosum*),  $\text{NaClO} = \text{O Na.Cl}$ . Ist wie Kaliumhypochlorit nur gelöst bekannt, da es beim Erwärmen seiner Lösung sich in Chlorat und Chlorid zersetzt ( $3 \text{ NaClO} = \text{NaClO}_3 + 2 \text{ NaCl}$ ). Die Pharm. germ. hat solche Lösung aufgenommen als

Liquor Natri chlorati, Bleichflüssigkeit (Liquor Natri hypochlorosi). Durch Einleiten von Chlor in Potaschelösung war schon seit 1789 eine Lösung von Kaliumhypochlorit und -chlorid dargestellt und unter dem Namen „Eau de Javelle“ als Desinfections- und Bleichmittel verwendet worden (S. 41). 1822 ersetzte Labarraque, ein Apotheker in Paris, die Potasche durch Soda, und erhielt eine Lösung von Natriumhypochlorit und -chlorid, die billiger als jene darzustellen und zu gleichen Zwecken verwendbar war. Bald wurde diese „Eau de Labarraque“ allgemein angewandt, in gleicher Weise, oder seit 1826 auch nach Payen's Vorschlage durch Zersetzung von Chlorkalk mit Sodalösung bereitet, und noch jetzt, zuweilen auch als „Eau de Javelle“ bezeichnet, als Bleichflüssigkeit und Fleckwasser benutzt.

Durch Einleiten von Chlor in kalte wässrige Lösung von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat entsteht wie bei seiner Wirkung auf die entsprechenden Kaliumverbindungen, auf 1 Mol. Hypochlorit 1 Mol. Chlorid, und kommt es auf die Menge des einwirkenden Chlors an, ob die Lösung gleichzeitig noch Natriumhydroxyd resp. Natriumcarbonat, Natriumhydrocarbonat oder freie unterchlorige Säure enthält (S. 41). Wird sie aber, wieder analog wie Kaliumhypochloritlösung, durch Zersetzung von Chlorkalk mit Natriumcarbonat unter Fällung von Calciumcarbonat dargestellt, so kann sie zwar keine freie unterchlorige Säure enthalten, wohl aber je nach Güte und Menge des Chlorkalks unzersetzten Chlorkalk oder überschüssige Soda. Nach der Pharm. germ. soll eine Mischung von 20 Th. Chlorkalk und 100 Th. Wasser mit einer Lösung von 25 Th. krystallisirter Soda in 50 Th. Wasser nach öfterem Umschütteln ruhig stehen, und die über dem Calciumcarbonat stehende klare Lösung abgessen werden:



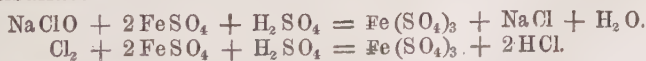
Besser ist es für die Soda Natriumhydrocarbonat zu nehmen, weil das dann entstehende Calciumcarbonat weniger voluminös ist und weil krystallinisch geworden compacter zu Boden sinkt (Böttger). Man reibt 20 Th. Chlorkalk mit 150 Th. Wasser an, fügt 25 Th. gepulvertes Natriumhydrocarbonat hinzu, schüttelt die Mischung anfangs anhaltend, lässt absetzen und filtrirt (Biltz).

Bei Verwendung eines officinellen Chlorkalks, der 25 Proc. actives Chlor liefert, enthält die Lösung neben Natriumhypochlorit und Natriumchlorid überschüssiges Natriumcarbonat, denn: Chlorkalk, obiger Formel entsprechend zusammengesetzt, würde 48.9 Proc. actives Chlor geben, 20 Th. desselben bedürften zur Zersetzung 39.5 Th. krystallisirte Soda; aber 20 Th. Chlorkalk mit 25 Proc. activem Chlor bedürfen nur 20.2 Th., erst 20 Th. eines solchen mit 31 Proc. activem Chlor die vorgeschriebenen 25 Th. krystallisirter Soda. Man gewinnt nach Vorschrift der Pharmacopoe kaum mehr als 100 Th. Bleichflüssigkeit, sie kann aber meistens noch mit Wasser verdünnt werden und wird doch noch die Prüfung der Pharmacopoe auf ihren Gehalt an Natriumhypochlorit aushalten.

Klare, farblose, in dicker Schicht schwach gelbliche Flüssigkeit, welche schwach, aber andauernd chlorähnlich riecht, herbe alkalisch schmeckt, alkalisch reagirt, sich beim Erwärmen zersetzt (s. oben), im Dunkeln langsam, im Sonnenlicht rascher Sauerstoff entwickelt unter Bildung von Chlorat, Chlorit und Chlorid:



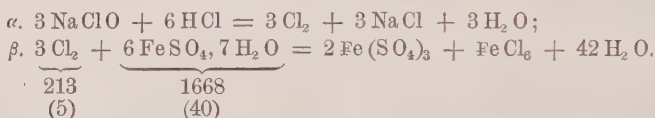
Sie wirkt für sich oxydirend, energischer noch nach Zusatz von Säuren, welche aus ihr unterchlorige Säure resp. Chlor entwickeln (S. 42). Dabei wirkt 1 Mol. Natriumhypochlorit ebenso stark oxydirend wie 1 Mol. Chlor (I. 345), z. B. auf Eisenoxydulsulfat:



Nur zuweilen wirkt sie ihres Alkalis wegen anders wie Chlor auf oxydirbare Substanzen, Natriumthiosulfat oxydirt sie z. B. zu Natriumsulfat ohne Ausscheidung von Schwefel, während bei dessen Oxydation durch Chlor Schwefel ausgeschieden wird (S. 111). Sonst ist von ihrer Wirkung hervorzuheben, dass sie aus mehreren Metallsalzlösungen braune Superoxyde oder Superhydroxyde

ausscheidet, z. B. aus Mangansulfatlösung ein Mangansuperhydroxyd ( $2 \text{ MnSO}_4 + 4 \text{ NaClO} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + (\text{MnO}_2)_2 \text{H}_2\text{O}$ ), dass sie aus Quecksilberchloridlösung braunes Oxychlorid fällt ( $2 \text{ HgCl}_2 + 2 \text{ NaClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O} + 2 \text{ NaCl} + 2 \text{ HClO}$ ), Jod zu Jodsäure oxydirt, vor Allem, dass sie fein vertheiltes Arsen, auch die im Marshschen Apparat aus Arsenwasserstoff dargestellten Arsenflecken, zu Arsensäure oxydirt und löst ( $\text{As}_4 + 10 \text{ NaClO} + 6 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ H}_3\text{AsO}_4 + 10 \text{ NaCl}$ ) (Bischoff), dagegen Antimon oder Antimonflecken nicht oxydirt, nicht löst (I. 582). Mit Ammoniak zersetzt sich ihr Natriumhypochlorit unter Stickstoffentwicklung ( $2 \text{ NH}_3 + 3 \text{ NaClO} = \text{N}_2 + 3 \text{ NaCl} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ ).

Zu erkennen ist das Hypochlorit in der Lösung durch die angeführten Reactionen. Den Werth der Lösung als Bleichflüssigkeit bedingt ihr Gehalt an Natriumhypochlorit, also die Menge Chlor, welche sie auf Zusatz von Salzsäure entwickelt, die maassanalytisch zu bestimmen ist: 1 Th. Chlor = 2.1 Th. Natriumhypochlorit. Die Pharmakopoe verlangt, dass 1000 Th. Lösung nach Zusatz hinreichender (überschüssiger) Salzsäure wenigstens 5 Th. Chlor entwickeln, welche 40 Th. hinzu zu setzendes Eisenoxydulsulfat ganz oxydiren, so dass hinterher die Mischung mit rothem Blutlaugensalz (Kaliumferrieyanid) sich nur bräunt, kein Turnbull's Blau ausscheidet:



Uebrigens lässt sich die Prüfung schon mit 100 g Lösung und 4 g Eisenoxydulsulfat ausführen.

Zu prüfen ist die Bleichflüssigkeit ausser auf ihr Oxydationsvermögen auf Calciumsalze: Sie verrathen sich auf Zusatz von Natriumcarbonat durch eine Fällung von Calciumcarbonat; auf zu viel Natriumcarbonat: Es scheidet sich grösstentheils aus der mit 2 Vol. 90procentigem Weingeist gemischten Lösung aus und veranlasst, dass die Lösung beim Schütteln mit feinem Arsenpulver nicht sauer wird (s. oben).

Natriumsulfit, Schwefligsaures Natrium,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $= (\text{ONa})_2\text{SO}$ ; krystallisirt  $\text{Na}_2\text{SO}_3, 7 \text{ H}_2\text{O}$ . Ist in 10procentiger wässriger Lösung mit etwas Glycerin versetzt von Minich als Desinfectionsmittel empfohlen worden. Wird Schwefeldioxydgas in eine concentrirte wässrige Natriumcarbonatlösung eingeleitet, bis sich daraus auch beim Schütteln kein Kohlendioxydgas mehr entwickelt, so ist eine Lösung von Natriumhydrosulfit entstanden. Wird ihr nun noch oben so viel Natriumcarbonat zugesetzt, als schon für sie verwendet war, so bildet sich Natriumsulfit und krystallisirt beim Erkalten der genügend weit eingedampften Lösung in monoklinen Prismen aus:





Natriumhydrosulfit,  $\text{NaHSO}_3$ , =  $\text{ONa.OH.SO}$ . Es krystallisirt aus seiner concentrirten wässrigen Lösung in kleinen glänzenden, schweflig schmeckenden, leicht in Wasser löslichen Prismen, die beim Liegen an der Luft Schwefeldioxyd verlieren und leicht in Natriumsulfat übergehen. Seine concentrirte wässrige Lösung wird öfter zur Reinigung gewisser Aldehyde gebraucht (s. diese).

Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine warme concentrirte Lösung von Natriumcarbonat entsteht Natriumbisulfit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , das Salz einer nicht isolirten Säure,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , =  $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{OH.SO} \\ \text{OH.SO} \end{smallmatrix}$ .

Natriumsulfat (Schwefelsaures Natrium),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , =  $(\text{ONa})_2\text{SO}_2$ ; krystallisirt  $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ . Das in China natürlich vorkommende Salz soll schon im 8. Jahrhundert den Chinesen bekannt gewesen sein. Künstlich hat es zuerst Glauber dargestellt aus dem bei der Salzsäurebereitung aus Kochsalz mittelst Vitriols oder Schwefelsäure bleibenden Rückstand; er beschrieb es 1658 in seiner Schrift *de natura salium* als „Sal mirabile, Wundersalz“, empfahl es dringend als Arzneimittel anzuwenden, stellte daraus auch durch Glühen mit Kohle eine „Hepar“ dar. Dann wurde das inzwischen „Glaubersalz“ genannte Salz, das jedoch nach Kunkel (1716) schon 100 Jahre vor Glauber entdeckt worden sein soll, in mehreren Mineralwässern aufgefunden, seit 1767 aus dem Mineralwasser von Friedrichshall in Hildburghausen dargestellt und als „Sal aperitivum Frideicianum“ versandt. Baumé wies es 1776 im Pfannenstein einiger Soolen nach. Zu Anfange dieses Jahrhunderts aber trat die fabrikmässige Darstellung des Salzes aus Kochsalz und Schwefelsäure in den Vordergrund und nahm einen rapiden Aufschwung, als das Salz zur Darstellung von Soda Verwendung fand, diese in grossen Massen fabricirt wurde. Doch ist das nicht die einzige Darstellungsmethode geblieben; sehr viel Glaubersalz wird seit einer Reihe von Jahren und noch immer durch Umsetzung des im Stassfurter Abraumsalz vorkommenden Kieserits,  $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ , mit Kochsalz gewonnen.

Natriumsulfat ist ein Bestandtheil des Meerwassers, findet sich wenigstens in seiner Mutterlauge, kommt reichlicher vor im Wasser einiger sibirischer Seen, sowie mit Natriumcarbonat und -chlorid zusammen im Wasser und den daraus sich abscheidenden Salzmassen mehrerer Seen der Araxesebene in der Nähe des Ararat in Armenien (Abich). Es ist in vielen Soolquellen und Mineralwässern; beispielsweise sind im Wasser der Quelle Hunyadi János von Ofen 0.85, Püllua 0.7, Friedrichs-

hall 0·57, Marienbad (Ferdinandsbrunnen) 0·22, Saidschütz 0·13, Carlsbad 0·1 Proc. wasserfreies Sulfat gelöst. Als Mineral erscheint es als Thénardit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , in den Steinsalzlageren zu Espartines bei Aranjuez, in Atacama (Chili), in mächtigen Lageren bei Barnaul (Sibirien); am Vesuv tritt wasserhaltiges Sulfat auf,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , im Gyps von St. Rambort (Frankreich) ein anderes,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; Glauberit (Brongniartin),  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ , in Steinsalzlageren bei Villarubia (Spanien), Berchtesgaden, im Thon von Ischl und Aussee, in Tarapaca, hier nach Ulex borsäurehaltig. Bedeutende Mengen Astrakanit,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , liegen im Stassfurter Abraumsalz.

In mannichfacherweise lässt sich Natriumsulfat aus Kochsalz darstellen, nicht nur durch Zersetzen mit Schwefelsäure oder Magnesiumsulfat (s. unten), sondern auch: durch Einwirken von Kohlendioxyd auf eine Mischung von Kochsalz, Gyps (Calciumsulfat), Magnesia und Wasser, wobei gleichzeitig lösliches Magnesiumchlorid und unlösliches Calciumcarbonat entstehen ( $2\text{NaCl} + \text{CaSO}_4 + \text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{CaCO}_3$ ) [Anthon]; durch Erhitzen einer Mischung von Kochsalz und entwässertem Eisenvitriol unter Luftzutritt, wobei unter Chlorentwicklung Eisenoxyd hinterbleibt ( $4\text{NaCl} + 2\text{FeSO}_4 + \text{O}_3 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cl}_2 + \text{FeO}_3$ ) [Macfarlane]; durch Einwirken eines heissen Gemenges von 2 Vol. Wasserdampf, 2 Vol. Schwefeldioxyd und mindestens 5 Vol. Luft auf Kochsalz in Stücken (Hargreaves und Robinson), oder auf erhitztes Kochsalz (Broomann), oder auf sehr fein gepulvertes Kochsalz (Gossage), wobei Wasserstoffchlorid entweicht ( $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ); durch Ueberleiten von Schwefeltrioxyd und Luft oder Sauerstoff über Kochsalz, wobei Chlor entweicht ( $2\text{NaCl} + \text{SO}_3 + \text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2$ ) [Deacon].

Die Pharm. german. hat wasserhaltiges und entwässertes Natriumsulfat aufgenommen:

a) Glaubersalz, *Natrum sulfuricum* (Sal mirabile Glauberi depuratum),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Verhältnissmässig wenig Glaubersalz wird aus natürlich vorkommendem Thénardit durch Umkrystallisiren aus Wasser dargestellt, vielmehr dies Mineral an einigen Orten, z. B. in Alcanadra und Andosilla in Spanien, in Barnaul in Sibirien, direct auf Soda verarbeitet. Wenig wird aus den Mutterlaugen gewisser Salinen und des Meerwassers gewonnen, welche nach genügender Concentration das Kochsalz grösstentheils abgeschieden haben und hinterher einfach bei Abkühlung nahezu vollständig Glaubersalz abscheiden, das sie schon enthalten, oder das sich erst durch Umsetzung

von Kochsalz mit Magnesiumsulfat neben gelöst bleibendem Magnesiumchlorid bildet:



Die Mutterlaugen, welche in den Salzgärten am Mittelländischen Meere nach Concentration des Meerwassers und Ausscheidung seines Kochsalzes hinterbleiben und neben Kochsalz auch Magnesiumchlorid enthalten, werden an mehreren Orten auf — 3 bis 4° in Carré'schen Eismaschinen (I. 311) abgekühlt, an der einen Seite um die Röhren derselben geleitet, aus der anderen Seite vom abgeschiedenen Glaubersalz befreit wieder ausfliessen gelassen. In dem Maasse, als sich das Salz abscheidet, wird es mit einer Schaufel herausgenommen, in Eisenblechgefässe gebracht, mit tropfenweis auffliessendem Wasser abgewaschen und dadurch ausserordentlich rein erhalten.

In ganz ähnlicher Weise wird in Stassfurt Glaubersalz aus Rückständen gewonnen, welche beim Lösen des rohen Carnallits in heissem Wasser zur Gewinnung von Kaliumchlorid hinterbleiben (S. 14), hauptsächlich aus Kochsalz (55 bis 60 Proc.) und Kieserit,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (25 bis 30 Proc.), bestehen. Sie werden eine Zeit lang an der Luft liegen gelassen, damit sie verwittern. Dabei nehmen sie Wasser auf, lösen sich dann leicht in Wasser, und diese wässrige Lösung ist es, aus der sich bis 1·16 bis 1·26 spec. Gew. concentrirt im Winter schon bei + 5° das durch Umsetzung ihres Kochsalzes mit ihrem Magnesiumsulfat gebildete Natriumsulfat in grossen Krystallen ausscheidet. Dieses rohe, etwa 5 Proc. fremde Salze enthaltende Glaubersalz wird zu seiner Reinigung in etwa 3 Th. der ursprünglichen Salzlauge und 1 Th. Wasser bei 60° in eisernen Pfannen gelöst und die Lösung nach dem Klären und Abkühlen auf etwa 30° in flache, mit Blei ausgelegte Holzkästen zur Krystallisation hingestellt. Das auskrystallisirte Salz aber wird gesammelt, nach Abtropfen der Mutterlauge mit wenig Wasser gewaschen, in Trockentuben bei 25 bis 30° getrocknet und schliesslich durch Sieben und Auslesen nach Grösse der Krystalle sortirt. Leicht können sämtliche Stassfurt-Leopoldshaller Fabriken nach diesem Verfahren in einem kalten Winter 35 Mill. Kg rohes, = 11·5 bis 12 Mill. Kg wasserfreies Glaubersalz liefern.

Eine ganz enorme Menge wasserfreies Glaubersalz wird in der Sodafabrikation zur Darstellung von Soda nach Leblanc's Verfahren durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffchlorid gewonnen (s. Sodafabrikation), ferner wird es als Nebenproduct bei anderen Fabrikationen erhalten, z. B. bei der Darstellung von Salpetersäure

aus Chilisalpeter (I. 464), bei der Salmiakbereitung durch Sublimation von Kochsalz mit Ammoniumsulfat.

Zur Reinigung des im Handel vorkommenden Glaubersalzes löst man es in 34° warmem Wasser, weil Wasser von dieser Temperatur am reichlichsten Sulfat löst, lässt die Lösung erkalten, sammelt die dabei ausgeschiedenen Krystalle auf Trichtern und lässt sie nach Abspülen mit wenig Wasser auf Fliesspapier nur an der Luft zum Trocknen liegen, weil sie schon in mässig warmer Luft einen Theil ihres Krystallwassers verlieren, verwittern.

Das Glaubersalz erscheint in grossen, farblosen, durchscheinenden, monoklinen, gestreiften Säulen, welche 1·48 spec. Gew. bei 17° besitzen, geruchlos sind, kühlend bitterlich-salzig schmecken, bei 33° schmelzen, darüber hinaus erhitzt aber einen Theil wasserfreies Salz ausscheiden, während ein anderer im ausgetretenen Wasser gelöst bleibt. Es löst sich in Wasser unter Temperaturerniedrigung, die farblose Lösung reagirt neutral. Wasser nimmt bei 33° am meisten krystallisiertes Glaubersalz auf, bis dahin steigt seine Löslichkeit mit der Temperatur; über diese hinaus aber nimmt sie ab, weil es sich in Wasser, gelöstbleibendes wasserärmeres Salz und ausscheidendes wasserfreies Salz zersetzt, und die Löslichkeit des letzteren mit der Temperaturzunahme bis zum Siedpunkt der Lösung sinkt. Nach Gay-Lussac lösen 100 Th. Wasser bei:

| C.°   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 H <sub>2</sub> O | C.°    | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 H <sub>2</sub> O |
|-------|-----------------------------------|---|--------|---------------------------------|---|
| 0     | 5·02                              | 12·17   | 33·88  | 50·04                           | 312·11  |
| 11·67 | 10·12                             | 26·38   | 40·15  | 48·78                           | 291·44  |
| 13·30 | 11·74                             | 31·33   | 45·05  | 47·81                           | 276·91  |
| 17·91 | 16·73                             | 48·28   | 50·40  | 46·82                           | 262·35  |
| 25·05 | 28·11                             | 99·48   | 59·79  | 45·42                           | —   |
| 28·76 | 37·35                             | 161·53  | 70·61  | 44·35                           | —   |
| 30·75 | 43·05                             | 215·77  | 84·42  | 42·96                           | —   |
| 31·84 | 47·37                             | 270·20  | 103·17 | 42·65                           | —   |
| 32·73 | 50·65                             | 322·12  |        |                                 |   |

Nach de Coppet ist die wässrige Glaubersalzlösung die Lösung eines mit der Concentration und der Temperatur sich ändernden Gemenges verschiedener Verbindungen, die theils durch Zersetzung des Salzes durch Wasser, theils durch eintretende Aenderung in der chemischen Constitution des Salzes entstehen.

Die wässrigen Lösungen des krystallisierten Glaubersalzes haben nach Schiff bei 19°



bei 5 Proc. Salz = 1·0198 spec. Gewicht.

|    |   |   |          |   |   |
|----|---|---|----------|---|---|
| 10 | " | " | = 1·0398 | " | " |
| 15 | " | " | = 1·0601 | " | " |
| 20 | " | " | = 1·0807 | " | " |
| 25 | " | " | = 1·1015 | " | " |
| 30 | " | " | = 1·1226 | " | " |

Beim Eindampfen einer bei 33° gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich wasserfreies Salz in rhombischen Pyramiden von 2·62 spec. Gewicht aus, wie sie auch das natürliche bildet.

Glaubersalz giebt leicht übersättigte wässrige Lösungen. Wenn eine warm gesättigte Lösung bei Luftabschluss, oder in einem beschränkten Luftvolumen, z. B. in einem fast ganz gefüllten, verschlossenen Glase bis auf gewöhnliche Temperatur erkaltet, so krystallisirt sie nicht, obgleich sie mehr Salz gelöst enthält, als Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu lösen vermag, sie ist übersättigt. Als solche kann auch das bei 33° geschmolzene wasserhaltige Salz angesehen werden, denn die flüssige Schmelze enthält auf 100 Th. Wasser 78·9 Th. wasserfreies Salz, während 100 Th. Wasser von 33° nur 50 Th. auflösen. Solche übersättigte Lösung kann völlig ruhig längere Zeit nach dem Erkalten stehen, ohne den Ueberschuss ihres Salzes auszuschcheiden. Wirft man aber einen Glaubersalzkrystall hinzu, so scheidet sie gleich unter Wärmeentwicklung soviel Sulfat aus, dass die 33° warm gewordene Lösung 50 Th. wasserfreies Salz auf 100 Th. Wasser enthält. Beim Abkühlen auf etwa — 4° scheiden sich rhombische Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  aus, ebenso wenn man die kalte Lösung mit warmem Weingeist überschichtet; kalter Weingeist veranlasst dagegen die Ausscheidung von Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$  (Loewell).

Sehr wenig löst sich Glaubersalz in Weingeist, etwas mehr in schwefelsäurehaltigem, löslich ist es in Glycerin, in Salzsäure unter Zersetzung in Natriumhydrosulfat und Kochsalz. Mit Ammoniumchlorid zusammengerieben entsteht ein breiiges Gemenge von Ammoniumsulfat und Kochsalz, die beide das Krystallwasser des Glaubersalzes nicht binden.

Das Glaubersalz verwittert in trockner, namentlich warmer Luft, verliert endlich alles Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver, das die Pharm. germ.

b) *Natrum sulfuricum siccum* bezeichnet; es soll dispensirt werden, wenn gepulvertes Glaubersalz verlangt wird. Es wird durch längeres Liegenlassen von krystallisirtem Glaubersalz an einem mässig warmen Ort als weisses Pulver erhalten, es genügt, wenn das Salz, welches 55·9 Proc. Krystallwasser enthält, etwa 50 Proc. an Gewicht verliert.

Wasserfreies Natriumsulfat schmilzt bei Rothgluth, verdampft bei der Temperatur des schmelzenden Eisens; es nimmt aus feuchter Luft Wasser auf und giebt mit Wasser unter Erwärmung bald Krystalle mit 7, bald solche mit 10 Mol. Krystallwasser. Wird es in kleinen Portionen in Wasser von 10 bis 15° eingetragen, so löst es sich so reichlich, dass eine übersättigte

Lösung entsteht, in der wohl 5mal soviel Salz enthalten ist, als das Wasser sonst bei derselben Temperatur krystallisirtes Sulfat aufzulösen vermag (C. de Coppet).

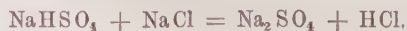
In Schwefelsäure löst sich Natriumsulfat wie Kaliumsulfat unter Bildung saurer Salze, Natriumhydrosulfate. Wird seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure verdampft, so sind die schon über 50° ausscheidenden triklinen Prismen wasserfreies Natriumhydrosulfat,  $\text{NaHSO}_4 = \text{O Na. OH. SO}_2$ , die unter 50° ausscheidenden monoklinen Krystalle wasserhaltiges Salz,  $\text{NaHSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ . Noch leichter wie das entsprechende Kaliumsalz wird dieses Hydrosulfat durch Wasser zersetzt (S. 50). Schon beim Umkrystallisiren aus wenig Wasser giebt es Krystalle, welche der Formel  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  entsprechend zusammengesetzt sind; beim Behandeln mit grösseren Mengen Wasser aber geht es völlig in Sulfat und Schwefelsäure über. Löst man wasserfreies Sulfat in etwa 7 Th. heisser concentrirter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung farblose Prismen von der Formel  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$  aus (C. Schultz).

Wird Natriumhydrosulfat nicht zu stark erhitzt, so verliert es Wasser und geht in Natriumpyrosulfat oder Natriumdisulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , über, dessen Bildung und Constitution der des Kaliumsalzes entspricht (S. 50). Es entsteht auch neben Sulfurylchlorid beim Erhitzen von Kochsalz mit Schwefeltrioxyd ( $2\text{NaCl} + 3\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) und zerfällt bei starkem Erhitzen in Sulfat und Schwefeltrioxyd ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ ).

Zu erkennen sind Natriumsulfat und -hydrosulfat wie alle Natriumsalze (S. 86), ferner wie Schwefelsäure und Sulfate (I. 407); seine Menge berechnet sich aus der der Schwefelsäure, welche wie Bd. I. 407 angegeben zu bestimmen ist: 100 Th.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 144.9$  Th.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 328.5$  Th.  $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} = 122.4$  Th.  $\text{NaHSO}_4$ .

Zu prüfen ist Natriumsulfat auf Natriumhydrosulfat, wie Kaliumsulfat auf Kaliumhydrosulfat, ebenso auf Nitrate, Chloride, Calcium- und Magnesiumsalze, Eisen wie das Kaliumsulfat (S. 50); auf Kaliumsalze: Das Salz wird wiederholt mit 8 Th. Ammoniumchlorid gemengt und geglüht, dadurch in Natriumchlorid verwandelt, dessen wässrige Lösung bei Gegenwart von Kaliumsalz mit vielem Platinchlorid und etwas Weingeist versetzt nach kurzer Zeit gelbes Kaliumplatinchlorid ausscheiden wird. Die Pharm. germ. gestattet einen sehr geringen Chloridgehalt, da Silbernitrat seine Lösung schwach trüben darf.

Die Bestimmung des Wassergehalts eines Glaubersalzes aus seinem Gewichtsverlust bei etwa 120° ist genau, wenn es Hydrosulfat und Kochsalz nicht enthält; bei ihrer Anwesenheit in dem in der Technik verbrauchten Salz ist sie ungenau, weil Hydrosulfat mit Kochsalz sich bei dieser Temperatur schon in Natriumsulfat und Wasserstoffchlorid umsetzt, letzteres mit dem Wasser gleichzeitig entweicht:



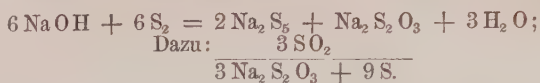
Für diesen Fall bestimmt man erst in dem Salz das Kochsalz maassanalytisch (I. 231), 100 Th.  $\text{HCl} = 160.27$  Th.  $\text{NaCl}$ ; dann erhitzt man eine gewogene Menge Salz in einem zu bedeckenden Platintiegel erst mässig, dann stärker, schliesslich bis das entstehende wasserfreie Salz eben schmilzt, bestimmt darauf den Gesamtverlust durch Wägung des erkalteten Tiegels. Nun bestimmt man wieder maassanalytisch das unzersetzt gebliebene Kochsalz im Rückstande, zieht seine Menge von der des ursprünglich vorhanden gewesenen ab, findet so die zersetzte Menge Kochsalz. Für je 1 Th. zersetztes Kochsalz zieht man 0.624 Th. vom Gesamtverlust des Salzes beim Schmelzen ab, und berechnet den Rest für das vorhanden gewesene Wasser.

Glaubersalz findet in der Medicin als abführendes Mittel, namentlich in der Thierheilkunde Verwendung, ferner zu Kältemischungen, zur Eisbereitung; in enormen Massen wird wasserfreies Salz in der Grossindustrie zur Sodagewinnung, Glasfabrikation, Ultramarinbereitung verbraucht.

Natriumthiosulfat, früher Unterschweifligsaures Natron (Natriumhyposulfit, *Natrum subsulfurosum*),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{ONa.SNa.SO}_2$ , krystallisirt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ . Ist das neutrale Salz der nicht isolirten, nur in sehr verdünnter Lösung vorkommenden Thioschwefelsäure (I. 413). Es wurde von Chaussier 1799 bei der Sodafabrikation beobachtet, in demselben Jahre von Vauquelin aus Natriumsulfit und Schwefel dargestellt, aber erst 1813 von Gay-Lussac genauer untersucht. Es kommt in allerdings sehr geringer Menge in einigen Schwefelwässern, z. B. in den von Bagnères de Luchon neben Natriumsulfid und Wasserstoffsulfid vor, bildet sich ausser beim Kochen einer Natriumsulfitlösung mit Schwefel beim Einwirken von Schwefeldioxyd auf gelöstes Natriumsulfid, beim Zusammentreffen von Jod mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumsulfid (Spring), s. Bd. I. 413. Es entsteht beim Zusammenschmelzen von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat, oder Kochen ihrer wässrigen Lösungen mit Schwefel neben Sulfiden und Polysulfiden, ebenso wie das Thiosulfat des Kaliums (s. Kalium sulfuratum S. 78) oder des Calciums (s. Sulfur präcipitatum I. 370) neben Polysulfiden entstehen; es ist in den Mutterlaugen des Schlippe'schen Salzes enthalten (Diez, Ludwig, Wurtz), hier aus erst entstandenem Natriumsulfid durch Sauerstoffzutritt aus der Luft gebildet (I. 650), endlich geht Natriumhyposulfit (hyposchweifligsaures Natrium, I. 413) in wässriger Lösung allmählich in Natriumthiosulfat über ( $2\text{NaHSO}_2 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ).

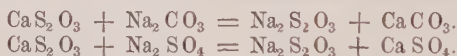
Zur Darstellung des Salzes wird mässig concentrirte Natronlauge mit überschüssigem Schwefel einige Zeit gekocht, dabei eine Lösung von Natriumpentasulfid und -thiosulfat erhalten. In die geklärte rothgelbe Lösung wird nun so lange Schwefel-

dioxydgas eingeleitet, bis sie auch nach dem Durchschütteln darnach riecht, farblos geworden ist, kein Natriumsulfid mehr enthält, eine grössere Menge Schwefel gefällt und Natriumthiosulfat gelöst ist:



Die vom Schwefel getrennte Lösung wird rasch verdampft und auskrystallisirt, das Salz mit kaltem Wasser abgewaschen und bei gelinder Wärme (30°) getrocknet (Liebig).

In grosser Menge wird Natriumthiosulfat aus den bei der Sodagewinnung nach Leblanc's Verfahren bleibenden Rückständen gewonnen (s. Soda). Sie bestehen im Wesentlichen aus Sulfiden und Oxsulfiden des Calciums; bleiben sie einige Zeit im feuchten Zustande an der Luft liegen, so verwittern sie, ihre Calciumverbindungen werden zu Thiosulfaten oxydirt, namentlich wenn die Rückstände nicht ganz vollständig mit Wasser erschöpft waren. Solche verwitterte Sodarückstände werden mit Wasser ausgelaugt, die Auszüge mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction vermischt, oder mit einer genügenden Menge Natriumsulfat versetzt, um aus dem gelösten Calciumthiosulfat ausscheidendes Calciumcarbonat resp. Calciumsulfat und gelöst werdendes Natriumthiosulfat zu bilden:



An einigen Orten werden die Sodarückstände statt durch Verwittern an der Luft durch hineingeleitete Feuerungsgase oxydirt (Schaffner), auch ihre Sulfide durch Zuleiten von Schwefeldioxyd in Thiosulfate übergeführt (Schiffmann, Kopp und Jullien). Auch wird in gleicher Weise der Kalk auf Natriumthiosulfat verarbeitet, welcher zum Reinigen des Leuchtgases verwendet, und durch die Schwefelverbindungen des rohen Leuchtgases theilweis in Calciumsulfid, Calciumthiosulfat verwandelt worden ist (Graham, Townsend und Walker).

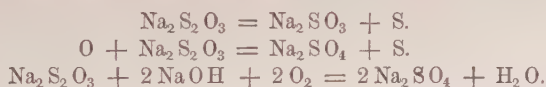
Die in der einen oder anderen Weise gewonnene Natriumthiosulfatlösung wird zur Krystallisation verdampft, das Salz aber zur Reinigung noch einige Male aus heissem Wasser umkrystallisirt, dabei durch Umrühren der erkaltenden Lösung ein Krystallmehl dargestellt, das mit wenig Wasser oder 90procentigem Weingeist gewaschen wird, bis es namentlich kein Natriumsulfid mehr enthält. Dann wird es noch einmal ohne Störung aus heissem Wasser krystallisirt, die Krystalle werden auf Fliesspapier ausgebreitet bei 20 bis 25° getrocknet.

Grosse, farblose, durchscheinende, monokline Prismen oder



Tafeln von 1.736 spec. Gew. bei 10°, welche geruchlos sind, kühlend-bitterlich, etwas schweflig schmecken, bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben, bei 33° aber schon zu verwittern beginnen, bei 48° schmelzen, vollständig erst bei 215° ihr Krystallwasser verlieren und sich bei 220° unter Austritt von Schwefel zersetzen (Pape). Es löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt schwach alkalisch; 1 Th. krystallisirtes Salz bedarf 0.585 Th. Wasser von 19.5°, die bei dieser Temperatur gesättigte Lösung enthält 63.5 Th. krystallisirtes, = 45.8 Th. wasserfreies Salz bei 1.3875 spec. Gew. Die Lösung erfolgt unter starker Abkühlung, beim Lösen von 98 Th. krystallisiertem Salz in 100 Th. Wasser sinkt die Temperatur von 10.7° auf - 8°, also um 18.7° (Rüdorff). In Weingeist ist es unlöslich, er fällt es aus concentrirter wässriger Lösung als schwere ölige Schicht, die nicht gleich krystallisirt. In Terpentinöl ist es löslich, dabei verschwindet dessen Geruch fast vollständig (Edison).

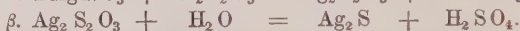
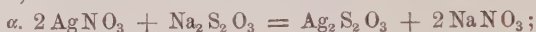
Bei längerem Stehen einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung scheidet sie Schwefel aus, dabei wird bei Luftabschluss Natriumsulfit, bei Luftzutritt Natriumsulfat gelöst bleiben und enthält die Lösung gleichzeitig auch Natriumhydroxyd, so entsteht Natriumsulfat ohne Ausscheidung von Schwefel:



Von anderen Zersetzungen, welche das Thiosulfat erleidet oder veranlasst, sind hervorzuheben:

Natrium, welches in kleinen Stückchen nach und nach zu seiner Lösung gesetzt wird, zersetzt es in Natriumsulfid, -sulfit und -sulfat unter Wasserstoffentwicklung ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ . —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ ); Chlor und Brom scheiden aus seiner Lösung Schwefel aus, und oxydiren unter Wasserzersetzung die frei werdende schweflige Säure zu Schwefelsäure ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ), Jod wird dagegen in der Lösung als Jodid gelöst, gleichzeitig entsteht Natriumtetrathionat ( $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ). Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) zersetzen das Salz in seiner Lösung, die frei werdende Thioschwefelsäure aber zerlegt sich in ausscheidenden Schwefel und schweflige Säure ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ); wird gleichzeitig zur sauren Lösung Zinkfeile gebracht, so reducirt der dadurch entwickelte Wasserstoff die schweflige Säure zu Wasserstoffsulfid ( $\text{H}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ ).

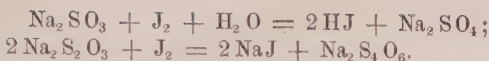
Aus neutralen wässrigen Lösungen vieler Leichtmetalle fällt Natriumthiosulfat sogleich, oder erst beim Erhitzen Metallsulfide; aus Nickelsalzlösung fällt es beim Erhitzen das Metall vollständig als Sulfid, Natriumtrithionat bleibt gelöst ( $\text{NiCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NiS} + \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2\text{NaCl}$ ); dagegen fällt es das Metall aus einer Lösung von Kobaltsalz nur unvollständig, von Zinksalz erst bei  $120^\circ$  auch nur unvollständig, von Mangansalz gar nicht (Gibbs); mit Eisenchloridlösung giebt das Thiosulfat eine violett gefärbte Mischung, auch beim Sieden kein Eisensulfid, das Chlorid wird zu Chlorür reducirt, Natriumtetrathionat entsteht ( $\text{FeCl}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaCl}$ ). Aus Lösungen der Schwermetalle fällt es dagegen Thiosulfate, die mehr oder weniger rasch sich ganz oder theilweis in Sulfide verwandeln; aus Silbersalzlösung fällt weisses, in überschüssigem Thiosulfat, sowie in Ammoniak lösliches Silberthiosulfat, das nach kurzer Zeit, rascher beim Erhitzen der Mischung gelb bis braun, endlich schwarzes Silbersulfid wird:



Eine wässrige Lösung von Natriumthiosulfat löst Silberchlorid als Natriumsilberthiosulfat ( $2\text{AgCl} + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_4\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 + 2\text{NaCl}$ ) und aus der Lösung fällt Kaliumchlorid kein Silberchlorid; sie löst auch Silberbromid und Silberjodid, wenn auch schwieriger, aus solcher Lösung fallen aber Kaliumbromid resp. Kaliumjodid das Silber wieder als Bromid resp. Jodid aus. Sie löst ferner Bleisulfat, Bleijodid, Quecksilberjodid, die farblose Lösung des letzteren scheidet beim Sieden rothes Quecksilbersulfid aus.

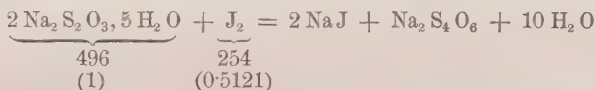
Zu erkennen ist Natriumthiosulfat wie ein Natriumsalz überhaupt (S. 86), ausserdem an dem vorstehend erörterten Verhalten seiner Lösung gegen Natrium (unter Nachweisung des entstehenden Sulfids, s. unten), gegen Salzsäure oder Schwefelsäure, gegen salzsäurehaltige Eisenchloridlösung, mit der sie sich intensiv braunroth färbt und bei  $40$  bis  $50^\circ$  farblos wird (Popp). Quecksilberchlorid fällt aus der Thiosulfatlösung beim Erwärmen schwarzes Quecksilbersulfid ( $\text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HgS} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ); Kupfersulfat in geringer Menge färbt die Lösung nicht, etwas Schwefel fällt, Natriumkupferthiosulfat ist gelöst; in grösserer Menge aber färbt es die Lösung grün, nach einiger Zeit fällt gelbes krystallinisches Kupferdihydrothiosulfat,  $\text{CuH}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ , aus und beim Erwärmen der Mischung schwarzes Kupfersulfid. Arsentrioxyd, welches Thiosulfat in Lösung auch bei Siedhitze nicht zersetzt, scheidet beim Erwärmen auf Zusatz von Salzsäure gelbes Arsentrisulfid aus (I. 400). Bleiacetat fällt weisses Bleithiosulfat, das erst bei längerem Erwärmen der Mischung ein graues Gemenge von Bleisulfid und Bleisulfat wird; Bariumchlorid fällt weisses Bariumthiosulfat, das sich zum Unterschiede von Bariumsulfat in vielem, namentlich siedendem Wasser löst.

Zu prüfen ist das Salz auf seine physikalischen Eigenschaften, speciell auf Natriumsulfid: Dies veranlasst, dass die wässrige Lösung des Salzes mit Zinkacetat weisses Zinksulfid, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung schwarzes Silbersulfid ausscheidet, die Lösung sich auch auf Zusatz von Nitroprussidnatrium violettroth färbt (I. 379); auf Natriumsulfit: Wird das Salz mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wasser zerrieben, so bleibt vorzugsweise das Sulfit ungelöst und wird daran erkannt, dass seine wässrige Lösung auf Zusatz einiger Krystalle von Nitroprussidnatrium sich braunroth färbt, während reine Thiosulfatlösung dabei nur gelblich wird; ist Sulfid gleichzeitig zugegen, so muss die zu prüfende Lösung erst mit Zinkacetat ausgefällt werden; auch wird eine sulfidhaltige Thiosulfatlösung nach Hinzufügen von Jod sauer reagiren, weil das Sulfit damit Wasserstoffjodid bildet, das Thiosulfat aber Jodid:



Auf Natriumsulfat: Dies veranlasst die Fällung von Bariumsulfat in einer Thiosulfatlösung durch Bariumchlorid, in welcher bis zu einem kleinen Ueberschuss Jod gelöst worden ist, das entstehende Natriumtetrathionat wird hierbei nicht gefällt. Auf Chlorid: Das mit 2 Th. Salpeter zusammengesmolzene Salz giebt eine Schmelze von Sulfat resp. Chlorid, deren wässrige Lösung mit Silbernitrat event. weisses Silberchlorid ausscheidet. Auf Natriumcarbonat: Bei seiner Gegenwart reagirt die wässrige Lösung des Salzes stärker als sonst alkalisch, sie wird auf Zusatz von etwa 2 Vol. 90procentigem Weingeist stark alkalisch reagirendes Carbonat ausscheiden, auch durch Gerbsäure nach einiger Zeit grün gefärbt werden. Auf Calciumsalze: Die Lösung scheidet event. mit Ammoniumoxalat weisses Calciumoxalat aus.

Die Reinheit des Salzes ergibt sich auch aus der Bestimmung seines Wassergehaltes, da es weniger Krystallwasser enthält als Natriumsulfat, -sulfat und -carbonat. Eine gewogene Menge wird erst bei 50°, dann steigend, schliesslich bei 215° ausgetrocknet und der Gewichtsverlust für Wasser verrechnet: es beträgt für reines Salz = 36.29 Proc. Seine Reinheit ergibt sich ferner daraus, dass die Lösung von 1 Th. Salz 0.5 Th. Jod aufzulösen vermag, die Lösung farblos, neutral ist, also kein freies Jod enthält, mithin sich durch Stärkmehlekleister nicht blau färbt. Nach der Gleichung



muss die Lösung von 1 g reinem Thiosulfat in 10 cbcm Wasser durch 40.32 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung zersetzt werden (I. 245); ist es nicht rein, so braucht man weniger, beim Verbrauch von 36.5 cbcm ist es nur 90.5procentig nach der Gleichung  $40.32 : 36.5 = 100 : 90.5$ . Uebrigens muss die Salzlösung, wenn gleichzeitig Natriumsulfid zugegen sein sollte, vor dieser Prüfung mit Zinkacetat zu dessen Zersetzung versetzt und vom entstandenen Zinksulfid abfiltrirt werden (s. oben).

Natriumthiosulfat findet in der Medicin nicht direct als Medicament Verwendung, dient aber nach der Pharm. germ. zur Bereitung von Unguentum Kalii jodati (S. 26) und Tinctura Jodi decolorata. Ausgedehnte Anwendung findet es in der Maassanalyse zur Bestimmung von Jod, Eisen, Braunstein u. a., in der Photographie wegen seiner Lösungsfähigkeit für Silberjodid, in Zeugdruckereien, Bleichereien und Papierfabriken wegen seiner Eigenschaft die letzten Spuren von Chlor unschädlich zu machen (S. 111), es dient zur Extraction von Silberchlorid aus mit Kochsalz gemischten und gerösteten Silbererzen.

Tinctura Jodi decolorata, Entfärbte Jodtinctur, soll nach Pharm. germ. durch Digestion von je 10 Th. Jod, Natriumthiosulfat und Wasser, Mischen der entstehenden Lösung mit 16 Th. weingeistiger Ammoniaklösung (I. 445) und 75 Th. Weingeist, und Filtriren der einige Tage kühl gestandenen Lösung dargestellt werden, eine klare, farblose, eigenthümlich und wenig ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von 0.94 bis

0.945 spec. Gew. sein. Die vorgeschriebene Menge Thiosulfat reicht nur hin, um die Hälfte der vorgeschriebenen Menge Jod in Natriumjodid unter Bildung von Natriumtetrathionat umzuwandeln (S. 113), die andere Hälfte wird durch das entstandene Natriumjodid gelöst gehalten, die klare Lösung ist braunroth gefärbt. Kommt nun die weingeistige Ammoniaklösung dazu, so scheidet sich nicht wie beim Mischen weingeistiger Lösungen von Jod und Ammoniak Jodstickstoff aus (I. 451), sondern es bildet das durch Natriumjodid gelöste Jod mit dem Ammoniak Ammoniumjodid und -jodat ( $3 \text{J}_2 + 6 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{NH}_4\text{J} + \text{NH}_4\text{JO}_3$ ), allmählich scheidet sich ein Theil des in Weingeist unlöslichen Natriumtetrathionats aus, während ein anderer gelöst bleibt.

Die vom Niederschlag abfiltrirte farblose Lösung ist im Wesentlichen eine etwas ammoniakalische weingeistige Lösung von Natriumjodid, Ammoniumjodid und wenig Natriumtetrathionat; sie scheidet auf Zusatz von Silbernitrat nur gelbliches Silberjodid aus, entwickelt mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht unter Abscheidung von Schwefel Wasserstoffsulfidgas.

Natriumnitrat, Natrum nitricum (Salpetersaures Natron, Natronsalpeter, Chilisalpeter, Würfelsalpeter, Nitrum cubicum),  $\text{NaNO}_3$ , =  $\text{ONa.NO}_2$ . Dies in der Industrie und Landwirthschaft viel gebrauchte Salz ist zuerst 1683 von Bohn in Leipzig bei der Gewinnung von Königswasser durch Destillation von Kochsalz mit Salpetersäure als ein würfelförmiges Salz erhalten worden, später von Boyle in gleicher Weise, von Marggraf durch Zersetzung von Calciumnitrat mit Natriumsulfat ( $\text{Ca(NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{NaNO}_3 + \text{CaSO}_4$ ) dargestellt. Das Vorkommen des Salzes in grossen Lagern an der Westküste Südamerikas, den Eingebornen des Landes sicher lange bekannt, wurde durch Mariano de Rivero 1821 in Europa bekannt. Wohl kommt Natronsalpeter mit anderen Salzen in Ablagerungen, oder als Efflorescenz in mehreren Ländern vor, z. B. in Spanien mit Kalisalpeter, in Indien, nirgends aber findet er sich in so ausgedehnten Lagern, als in dem mittleren Theil der regenlosen Westküste Südamerikas, besonders zwischen dem 19 bis 24° s. Breite, im südlichsten Theile Perus in der Provinz Tarapaca, im bolivianischen Küstengebiet in der Wüste Atacama, weniger in Chili. Hier erhebt sich die Küste 300 bis 1000 m hoch zu einer breiten Sandwüste, der Pampa de Tamarugal, welche im Westen durch Hügelketten vom Vorlande der Cordilleren getrennt ist und selbst, mehr aber noch an ihren Abhängen, ausgedehnte Lager von Rohsalpeter



(Caliche) in Thalbecken, Mulden und wellenförmigen Ebenen enthält. Sie sind oft mit aschgrauem Sand bedeckt, der mit kalkigen, thonigen und salzigen Bindemitteln zu einem festen Conglomerat vereinigt ist, unter ihnen liegt in der Regel Kochsalz und Thon; zuweilen fehlt auch die Bedeckung ganz, so dass der Caliche zu Tage ansteht, zuweilen fehlt der Salpeter, es finden sich nur Kochsalzablagerungen, Salares.

Natriumnitrat und Kochsalz sind die Hauptbestandtheile des Caliche; Langbein fand

|                   |           |                       |     |           |                     |
|-------------------|-----------|-----------------------|-----|-----------|---------------------|
| in gelbem Caliche | 65·7—77·9 | Proc. $\text{NaNO}_3$ | und | 28·1—12·9 | Proc. $\text{NaCl}$ |
| „ weissem „       | 60·5—68·0 | „ „ „                 |     | 14·3—28·1 | „ „                 |
| „ braunem „       | 36·8      | „ „ „                 |     | 20·7      | „ „                 |

Der Gehalt des Caliche an Kochsalz und nicht unbedeutenden Mengen Jod lässt schliessen, dass hier die Salpeterbildung bei der Verwesung stickstoffhaltiger Seepflanzen und Seethiere erfolgte (Nöllner); seine Lagerung lässt erkennen, dass er zum Theil in beschränkten Meeresbecken auskrystallisirte, zum Theil durch sehr langsame Efflorescenz entstand, und seine Bildung weiterhin durch Ueberfluthung mit Schlamm von den Cordilleren herab gestört worden ist.

Seit 1828 werden die südamerikanischen Salpeterlager ausgebeutet. Zuerst wurde der gewonnene Salpeter über Chili als „Chilisalpeter“ in den Handel gebracht, später aber, als die Production zunahm und sich namentlich seit 1840 mit Zunahme seines Verbrauchs in Europa enorm steigerte, wurde er bald von mehreren Häfen, namentlich Iquique, Patillos, Tocopilla, Mejillones und Antofagasta ausgeführt. Jetzt ist er schon lange ein bedeutender Handelsartikel, auch noch nachdem 1873 die peruanische Regierung die Salpetergewinnung monopolisirte und die Ausfuhr aus ihrem Gebiete auf 4·5 Mill. Quintals (à 46 Kg) jährlich beschränkt hat.

Zur Gewinnung des Chilisalpeters werden in Peru weite Bohrlöcher bis auf die Sohle der oft bis 3 m mächtigen Calichelager getrieben, in diese Minen angelegt und sie durch Sprengung mittelst aus Natriumnitrat gefertigten Sprengpulvers in weitem Umkreise zerklüftet. Die aufzusuchenden Salpeterblöcke werden in den Siedereien zunächst zerkleinert und nach ihrem Salpetergehalt sortirt. In kleinen Etablissements, Oficinas, werden sie nun in eisernen Kesseln mit siedendem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lösung wird einige Zeit gekocht, auch zur Klärung mit Löffeln abgeschäumt. In grossen Fabriken, Maquinas, werden sie dagegen entweder auf dem durchlöcherten Boden eines geschlossenen, eiförmigen, eisernen Kessels mit Wasser oder Mutterlange von früherer Krystallisation übergossen und in diesen

durch Zuleiten gespannter Wasserdämpfe gelöst, oder sie werden in eisenblecherne cylindrische Kästen mit durchlöchernten Wänden gebracht, diese in Wasser oder Mutterlauge gehängt, welche sich in viereckigen Kesseln von Eisenblech, Cachuchas, befinden und durch zugeleiteten Wasserdampf im Sieden erhalten werden. Wenn die Lösungen bei 113 bis 118° sieden und Salzhäutchen auszuschcheiden beginnen, mithin gesättigt sind, werden sie nach der Klärung in eiserne Krystallisirgefäße geleitet, in denen sie beim Erkalten etwa 40 Proc. Salpeter auskrystallisiren lassen. Dieser wird dann mit Schaufeln ausgeschöpft, an der Luft getrocknet und in Säcke verpackt nach den Hafenplätzen zu weiterem Versandt geschickt. Die Mutterlaugen aber dienen noch mehrere Male zum Auflösen neuer Mengen Rohsalpeters und werden seit 1871 schliesslich auf Jod verarbeitet (I. 241), da sie ausser dem ursprünglich im Caliche vorkommenden, von Lembergt 1843 nachgewiesenen Jodat auch etwas Jodid enthalten, das wahrscheinlich aus jenem bei der Berührung der siedenden Lösungen mit den eisernen Gefässen entstanden ist.

Der importirte Chilisalpeter erscheint in weissen bis schmutzig weissen, nicht ganz trocknen kleinen Krystallen, enthält wohl nie unter 90, meistens mehr Proc. Natriumnitrat; Tissandier (a bis d) und R. Wagner (e) fanden in käuflichem Salz Procente von

|                        | a.    | b.    | c.    | d.    | e.    |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Natriumnitrat . . . .  | 97·78 | 97·47 | 96·79 | 96·32 | 94·03 |
| Natriumsulfat . . . .  | 0·18  | 0·20  | 0·22  | 0·25  | 0·92  |
| Natriumchlorid . . . . | 0·99  | 1·10  | 1·41  | 1·60  | 1·52  |
| Wasser . . . . .       | 0·98  | 1·11  | 1·42  | 1·68  | 1·36  |
| Unlösliches . . . . .  | 0·07  | 0·12  | 0·16  | 0·15  | —     |

Chilisalpeter kann daher für die meisten technischen Zwecke direct verwendet werden, für pharmaceutischen Gebrauch muss er gereinigt werden; er ist durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser (4 : 5) und Decken, d. i. Auswaschen des klein krystallisirten Salzes mit wenig Wasser, von Sulfat ganz, von Chlorid beinahe ganz frei zu erhalten. Um die letzten Spuren des letzteren zu entfernen löst man den schon umkrystallisirten Salpeter noch einmal in siedendem Wasser (2 : 1), dem 5 bis 6 Proc. reine Salpetersäure zugesetzt war, verdampft die Lösung in einer Porellanschale und erhitzt schliesslich das zurückbleibende Salz unter Umrühren, bis es ganz trocken ist; durch die Salpetersäure wird das Chlorid unter Chlorentwicklung in Nitrat umgesetzt, die überschüssig zugesetzte Salpetersäure entweicht, auch Jodid und Jodat würden dadurch zersetzt und das Jod entfernt werden, wenn man rauchende Salpetersäure statt der gewöhnlichen verwendete (I. 236 und 350).

Natriumnitrat bildet farblose, glasglänzende, stumpfe Rhomboëder, die in ihren Winkelverhältnissen dem Würfel nahe stehen, daher der Name Würfelsalpeter (*Nitrum cubicum*); es ist isomorph mit Kalkspath, schmeckt salzig, kühlend bitterlich, hat 2·24 spec. Gew. (Kopp), schmilzt beim Erhitzen bei 330° (Carnelley), giebt dabei leichter Nitrit als Kaliumnitrat, endlich unter Sauerstoffentwicklung Natriumoxyd und Natriumdioxyd. Aus feuchter Luft nimmt es Wasser auf ohne jedoch zu zerfließen, es löst sich leicht in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung, beim Mischen von 75 Th. Salz mit 100 Th. Wasser von 13·2° sank die Temperatur auf — 5·3°, also um 18·5° (Rüdorff); 100 Th. Wasser lösen nach Ditte

|                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| bei 0° = 72·9 Th. Nitrat. | bei 70° = 134·0 Th. Nitrat. |
| 10° = 80·8 " "            | 80° = 148·0 " "             |
| 20° = 87·5 " "            | 90° = 162·0 " "             |
| 30° = 94·9 " "            | 100° = 180·0 " "            |
| 40° = 102·0 " "           | 110° = 200·0 " "            |
| 50° = 112·0 " "           | 120° = 216·0 " "            |
| 60° = 122·0 " "           |                             |

Die wässrige Lösung reagirt neutral; das Salz löst sich auch zum Unterschiede von Kaliumnitrat in Weingeist, 100 Th. 67procentiger Weingeist (0·896 spec. Gew.) lösen 6 Th. Natriumnitrat (Gerardin). Das specifische Gewicht der wässrigen Salzlösung steht zu dem Salzgehalt bei 20·2° nach Schiff in folgendem Verhältniss:

|   |  |
|---|--|
| 1·0065 spec. Gew. = 1 Proc. $\text{NaNO}_3$ . | 1·2239 spec. Gew. = 30 Proc. $\text{NaNO}_3$ . |
| 1·0332 " " = 5 " "                            | 1·2679 " " = 35 " "                            |
| 1·0676 " " = 10 " "                           | 1·3155 " " = 40 " "                            |
| 1·1035 " " = 15 " "                           | 1·3659 " " = 45 " "                            |
| 1·1418 " " = 20 " "                           | 1·4180 " " = 50 " "                            |
| 1·1822 " " = 25 " "                           |  |

Wird Natriumnitrat mit oxydirbaren Stoffen, z. B. mit Kohle, Schwefel u. a., gemengt erhitzt, so werden sie oxydirt, das Gemenge verpufft aber weniger lebhaft als bei Gegenwart von Kaliumnitrat, weshalb letzteres nicht durch das ausserdem hygroskopische Natriumnitrat bei der Schiesspulverfabrikation ersetzt werden kann. Wird es mit Aluminiumhydroxyd oder Kieselsäure zusammen erhitzt, so liefert es Salpetersäure (Kuhlmann, R. Wagner), in einem Strom Wasserstoffchloridgas erhitzt, oder mehrere Male nach einander mit einer äquivalenten Menge Salzsäure übergossen zur Trockne verdampft geht es in Natriumchlorid über (Baumhauer). Endlich setzt es sich in wässriger Lösung nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber in Siedhitze mit Kaliumchlorid oder Kaliumcarbonat in Kaliumnitrat und Natriumchlorid resp. -carbonat um (S. 54). In seinem

Verhalten zu Kaliumcyanid, Schwefelsäure, Ammoniumchlorid gleicht es dem Kaliumnitrat (S. 57).

Zu erkennen ist das Natriumnitrat ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an den Reactionen, welche für alle Natriumsalze (S. 86) und für Salpetersäure (I. 474) charakteristisch sind. Zu seiner quantitativen Bestimmung im Chilisalpeter führt man das Salz wie den Kalisalpeter (S. 57) mittelst Oxalsäure in Carbonat über und berechnet aus dessen Menge die des Nitrats: 100 Th. Natriumcarbonat = 160·37 Th. Natriumnitrat; oder man bestimmt im Salz nach Fresenius', Schlösing's, Schulze's Methode (I. 475 ff.) die Menge der Salpetersäure: 100 Th.  $\text{N}_2\text{O}_5$  = 157·4 Th. Natriumnitrat.

Leicht auszuführen ist eine von Reich angegebene, von Fresenius und Abesser empfohlene Bestimmung, welche auch bei starker Verunreinigung des Chilisalpeters mit Kochsalz und Sulfaten genaue Resultate giebt. Man lässt eine gewogene Menge (1 bis 2 g) Salpeter in einem gewogenen, bedeckten Platintiegel bei gelinder Temperatur schmelzen, wägt nach dem Erkalten und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Wassergehalt des Salpeters. Nunmehr glüht man 2 bis 3 g feines Quarzpulver in einem Platintiegel, bestimmt das Gewicht des Tiegels nebst Inhalt nach dem Erkalten, trägt 0·5 g von dem inzwischen zerriebenen wasserfreien Salpeter dazu und erhitzt nun den bedeckten Tiegel etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde bei schwacher, bei Tage eben sichtbarer Rothglühhitze, wobei Natriumsilicat hinterbleibt und Stickstoffpentoxyd entweicht ( $2\text{NaNO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$ ). Man lässt dann abkühlen, wägt, berechnet den Gewichtsverlust und aus ihm die Menge des Nitrats: 100 Th.  $\text{N}_2\text{O}_5$  = 157·4 Th.  $\text{NaNO}_3$ .

Zu prüfen ist Natriumnitrat wie Kaliumnitrat (S. 58) auf Chloride, Sulfate, Calcium- und Magnesiumsalze, Nitrit, ausserdem auf Wasser: Ergiebt sich aus dem Gewichtsverlust beim Schmelzen des Salzes in gelinder Hitze; auf Kaliumsalze: Geben sich beim Mischen einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung des Salzes mit Weinsäure und Durchrühren der Mischung mit einem Glasstab am ausscheidenden weissen Kaliumhydrotartrat zu erkennen; auf Jodat: Es veranlasst, dass durch Zink aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten etwa 10procentigen wässrigen Lösung des Salzes Jod frei wird (S. 46), das damit geschüttelten Schwefelkohlenstoff violettroth färbt; auf Jodid: Bei seiner Anwesenheit neben Jodat scheidet die Lösung des Salzes schon auf Zusatz von Schwefelsäure allein Jod aus (S. 46); ist es allein vorhanden, so wird die mit etwas Stärkmehlekleister vermischte Lösung (1 : 10) mit einigen Tropfen Chlorwasser versetzt sich beim Hin- und Herneigen des Glases blau färben, weil das frei gewordene Jod blaues Jodstärkmehl bildet.

Chilisalpeter findet Verwendung in der Medicin als kühlend, in grösseren Gaben harntreibend und abführend wirkendes Medicament, wird in der Analyse zu Oxydationen wie Kalisalpeter gebraucht, dient in der Industrie hauptsächlich zur Darstellung von Salpetersäure, Kalisalpeter, in der Landwirthschaft als Düngematerial oder als Zusatz zu Düngemitteln, in der Feuerwerkerei zur Darstellung von Mischungen für Gelbf Feuer u. s. w.

Natriumphosphat, Natrum phosphoricum (Phosphorsaures Natrium),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , =  $(\text{ONa})_2\text{OH}\cdot\text{PO}$ , krystallisirt  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 12  $\text{H}_2\text{O}$ . Ein Natriumsalz der Orthophosphorsäure, in der 2 Atome H durch 2 Atome Na ersetzt sind, das einfach



saures Natriumorthophosphat, Monohydroorthophosphat oder Dinatriumorthophosphat heissen müsste, gewöhnlich aber neutrales Natriumphosphat genannt wird (I. 521). Es scheint das Salz gewesen zu sein, welches im Alterthume „Chrysocolla“ genannt, aus Harn bereitet und zu Metallarbeiten gebraucht wurde, welches Geber dem beim Verdampfen des Harns bleibenden und calcinirten Rückstande mit Wasser entzog. Es wurde 1737 von Hellot vom *Sal urinae fixum* (s. Ammonnatriumphosphat) unterschieden, das aus concentrirtem Harn krystallisirte; von Haupt wurde es 1740 Perlsalz, *Sal mirabile perlatum*, genannt, weil es nach dem Schmelzen ein perlgraues, undurchsichtiges Kügelchen bildet; Marggraf untersuchte es 1745, Rouelle 1776, letzterer erklärte es, ebenso wie 1785 Klaproth und bald darauf Scheele, für das Natriumsalz der Phosphorsäure. Pearson führte es 1787 in den Arzneischatz ein, stellte es durch Neutralisiren einer aus Knochenasche dargestellten Phosphorsäure mit Soda dar, Graham lehrte seine Constitution sowie seine Beziehung zu anderen Phosphaten kennen.

Die Pharm. germ. hat das krystallisirte Salz aufgenommen. Es findet sich im Harn der Fleischfresser, in geringerer Menge in anderen thierischen Secreten, und wird am einfachsten durch Neutralisiren der Phosphorsäure mit Natriumcarbonat und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation gewonnen. Dazu ist die stets mehr oder weniger kalkhaltige Phosphorsäure zu verwenden, welche aus Knochenasche mittelst Schwefelsäure zu gewinnen ist (I. 518). Sie eignet sich besonders zur Darstellung des Natriumsalzes, wenn zur Zersetzung von 100 Th. Knochenasche nicht 90, sondern nur 75 Th. Schwefelsäure genommen sind; dabei bleibt zwar etwas Knochenasche unzersetzt, aber die entstehende Phosphorsäure ist frei von freier Schwefelsäure und giebt beim Neutralisiren mit Soda kein Natriumsulfat. Weiterer Reinigung der Säure vor ihrer Neutralisation mit Soda bedarf es nicht, denn ihr Calciumhydrophosphat, ebenso Magnesiumhydrophosphat, wird beim Neutralisiren zersetzt unter Fällung neutralen Phosphats:

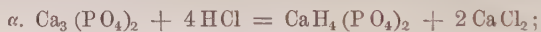


Selbst wenn zu ihrer Bereitung arsenhaltige Schwefelsäure angewendet sein sollte und die Phosphorsäure arsenhaltig wäre, würde doch das damit dargestellte Natriumsalz arsenfrei werden, da das Arsen beim Neutralisiren der Säure als Calciumarsenit ausgeschieden würde.

Die aus Knochen bereitete Phosphorsäure wird so weit durch Verdampfen concentrirt, bis sie etwa das Sechsfache der

angewandten Knochenasche beträgt, in einer Porcellanschale siedend heiss nach und nach mit kleinen Portionen concentrirter Sodalösung versetzt, bis sich dabei Kohlendioxydgas nicht mehr entwickelt, Calciumphosphat nicht mehr ausscheidet. Dann wird die vom abgesetzten Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Entstehung eines Salzhäutchens abgedampft und zur Krystallisation hingestellt; die darin nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von Natriumphosphat aber werden auf einem Trichter gesammelt, entweder durch Abwaschen mit mässigen Mengen kalten Wassers, oder durch Umkrystallisiren aus 3 Th. siedendem Wasser rein, namentlich frei von Sulfat erhalten und darnach auf Fliesspapier ausgebreitet an der Luft getrocknet.

Für die fabrikmässige Gewinnung des Salzes ist das Calciumhydrophosphat zu verwenden, welches neben Calciumchlorid in dem in Knochenleimfabriken abfallenden Auszügen der Knochen mit Salzsäure enthalten ist; durch Zusatz von Kalk wird es in ausscheidendes Calciumphosphat übergeführt und dieses zur Gewinnung von Phosphorsäure resp. Natriumphosphat verwendet (Gräger):



Oder es wird Calciumphosphat in Salzsäure gelöst, wobei Calciumchlorid und Calciumhydrophosphat entstehen; sie bilden beim Eindampfen der Lösung ein ausscheidendes Doppelsalz, während überschüssiges Calciumchlorid gelöst bleibt. Zur Lösung dieses Doppelsalzes in Wasser wird Kalk gesetzt, dadurch Calciumphosphat ausgeschieden, dieses aber in schwefliger Säure gelöst, die Lösung mit Natriumsulfat versetzt, vom ausscheidenden Gyps abfiltrirt und das Filtrat zum Auskrystallisiren des gelösten Natriumphosphats genügend weit verdampft (Lutscher).

Aus einer concentrirten wässrigen Lösung des Salzes unter 33° ausscheidende Krystalle sind der Formel  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt, über 33° ausscheidende aber der Formel  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Das erstere Salz ist das officinelle; seine monoklinen Säulen sind meistens 4flächig zugespitzt, farblos, durchscheinend, schmecken milde salzig, haben 1.52 spec. Gew. bei 16°. Sie verwittern schon in mässig warmer Luft unter Wasserabgabe, werden weiss und undurchsichtig, schmelzen bei 35° in ihrem Krystallwasser, bei steigender Temperatur entweicht Wasser, es scheidet sich Salz mit 7 Mol. Krystallwasser aus, aber es schmilzt wieder bei 40°, alles Krystallwasser entweicht bei 100°, die fest gewordene Masse nimmt bei gewöhnlicher Temperatur aus feuchter Luft wieder Wasser auf, jedoch nur 7 Moleküle, endlich entweicht bei etwa 240° aus dem krystallwasserfreien Salz noch 1 Mol. Wasser, es hinterbleibt Natriumpyrophosphat:

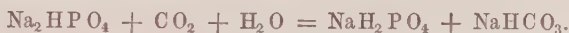


Das Natriumphosphat löst sich in Wasser, nicht in Wein-

geist, die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch, beim Lösen des Salzes findet nur geringe Abkühlung Statt; beim Mischen von 14 Th. Salz mit 100 Th. Wasser sank die Temperatur von  $10.8^{\circ}$  auf  $7.1^{\circ}$ , also um  $3.7^{\circ}$  (Rüdorff). 100 Th. Wasser lösen bei  $15^{\circ} = 15$  Th., bei  $20^{\circ} = 17.2$  Th., bei  $25^{\circ} = 31.2$  Th. krystallisirtes Salz (Neesce); das Salz giebt auch übersättigte wässrige Lösungen, welche bei sinkender Temperatur plötzlich fest werden (Tomlinson). Nach Schiff ist das specifische Gewicht der wässrigen Lösung bei  $19^{\circ}$

|        |     |    |  |
|--------|-----|----|--|
| 1.0041 | bei | 1  | Proc. $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $12\text{H}_2\text{O}$ . |
| 1.0083 | "   | 2  | "  |
| 1.0166 | "   | 4  | "  |
| 1.0250 | "   | 6  | "  |
| 1.0332 | "   | 8  | "  |
| 1.0418 | "   | 10 | "  |
| 1.0503 | "   | 12 | "  |

Die wässrige Lösung des Natriumphosphats nimmt reichlich Kohlendioxydgas auf, reagirt nach vollständiger Sättigung damit sauer, enthält dann Natriumdihydroorthophosphat oder saures Natriumphosphat neben Natriumhydrocarbonat:



Das erstere Salz, das Natriumdihydroorthophosphat, wird auch in rhombischen Krystallen erhalten,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , wenn man die Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats in Phosphorsäure oder Salpetersäure mit Weingeist mischt; wird dagegen die Lösung des Natriumphosphats mit Natronlauge (nicht mit Natriumcarbonat) versetzt und genügend concentrirt, so krystallisirt daraus Trinatriumorthophosphat oder basisches Natriumphosphat in dünnen, sechseitigen Prismen,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$ .

Zu erkennen ist Natriumphosphat an seinen physikalischen Eigenschaften, an seinem Verhalten gegen alle Reagentien für Phosphorsäure (I. 522) und Natrium (S. 86); zu unterscheiden ist es von Natriumpyrophosphat durch Silbernitrat, welches aus seiner Lösung gelbes Silberphosphat, aus der des Natriumpyrophosphats weisses Silberpyrophosphat fällt. Seine quantitative Bestimmung erfordert die Bestimmung seiner Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat (I. 528), 100 Th.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 322.52$  Th.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$ , oder die Bestimmung seines Natriums: Es wird die wässrige Lösung von 0.5 g Salz mit Bleiacetat versetzt, das gefällte Bleiphosphat abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung des gelösten Bleis mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt, das Filtrat vom ausgeschiedenen Bleisulfid aber mit Salzsäure angesäuert im Wasserbade verdampft, das zurückbleibende Natriumchlorid in einem gewogenen Platintiegel erst bei  $110^{\circ}$  ausgetrocknet, schliesslich schwach geglühet und nach dem Erkalten gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt  $\div$  Gewicht des Tiegels = Gewicht des Natriumchlorids, von dem 100 Th. = 305.98 Th.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Aus der Natriumbestimmung ist natürlich nur bei Abwesenheit von Natriumsulfat und -chlorid die Menge des Phosphats zu berechnen.

Zu prüfen ist das Natriumphosphat auf vollständiges Schmelzen bei 40° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, dann auf Carbonat: Die Lösung des Salzes darf beim Ansäuern mit einer Säure kein Kohlendioxydgas entwickeln; auf Sulfat und Chlorid: Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung (1 : 20) würde bei ihrer Gegenwart auf Zusatz von Bariumchlorid resp. Silbernitrat durch ausscheidendes Bariumsulfat resp. Silberchlorid getrübt werden (Pharm. germ. gestattet geringe Trübung); auf Calcium- und Magnesiumsalze: Sie würden aus der Lösung auf Zusatz von Ammoniak als Calciumphosphat und Ammonmagnesiumphosphat fallen, auch würde bei ihrer Anwesenheit Kaliumoxalat aus der Lösung Calciumoxalat, hinterher Ammoniak Ammonmagnesiumphosphat ausscheiden; auf Metalle: Die wässrige Lösung darf weder für sich noch nach Zusatz von Salzsäure oder Ammoniak durch Wasserstoffsulfidgas verändert werden; auf Arsen: Wird die Lösung des Salzes mit Schwefelsäure angesäuert, mit Zink in ein Reagensglas gebracht und dieses mit einem Stückchen weissen Fliesspapiers bedeckt, das vorher mit Silbernitratlösung betupft war, so wird bei Gegenwart von Arsen sich Arsenwasserstoffgas entwickeln und dies das Papier schwärzen, weil es Silbernitrat zu Silber reducirt (I. 547).

Anwendung findet Natriumphosphat in der Medicin als abführend wirkendes Medicament, in der analytischen Chemie als Reagens, in der Färberei als Ersatz des Kuhkothsalzes; pharmaceutische Verwendung findet es zur Darstellung von dem in der Pharm. germ. aufgenommenen

Natriumpyrophosphat, *Natrum pyrophosphoricum* (Pyrophosphorsäures Natrium),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $= (\text{ONa})_4\text{O}(\text{PO})_2$ , krystallisirt  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$ . Ist das neutrale Salz der vierbasischen Pyrophosphorsäure, entsteht beim Erhitzen von Natriumphosphat über 240° unter Verlust seines Krystallwassers und noch eines Moleküles Wasser (S. 120), hinterbleibt als weisse undurchsichtige Masse, die bei stärkerem Erhitzen schmilzt, beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen, schimmernden Masse erstarrt. Natriumphosphat wird in einem hessischen Tiegel erst mässig, später bis zum schwachen Glühen so lange erhitzt, bis die wässrige Lösung einer Probe mit Silbernitrat versetzt rein weisses Silberpyrophosphat, kein gelbes Silberphosphat, ausscheidet. Dann wird der erkaltete Inhalt des Tiegels in etwa 3 Th. siedendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt zur Krystallisation hingestellt, die Krystalle werden nach dem Abwaschen mit Wasser an der Luft getrocknet.

Natriumpyrophosphat krystallisirt in monoklinen, durchsichtigen Prismen, welche salzig schmecken, luftbeständig sind, schon bei mässiger Wärme ihr Wasser verlieren, sich in 10 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen, eine alkalisch reagirende Lösung geben. Es bleibt beim Sieden seiner Lösung unverändert, wird dabei aber allmählich in Natriumphosphat verwandelt, wenn der Lösung etwas Salpetersäure zugesetzt war.



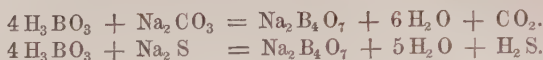
Zu erkennen ist es an seinen Reactionen gegen die Reagentien, welche Pyrophosphorsäure (I. 524) und Natrium erkennen lassen, von Natriumphosphat ist es durch sein verschiedenes Verhalten gegen Silbernitrat zu unterscheiden (S. 121). Zu prüfen ist es auf Natriumphosphat: Seine Anwesenheit verrieth sich durch Fällung eines gelben Silberphosphats aus wässriger Lösung mit Silbernitrat; ausserdem wie Natriumphosphat zu prüfen. Es dient zur Darstellung eines Eisenoxydnatriumphosphats (s. Eisen), ausserdem zur Entfernung von Tinte aus Zeugen, welche Oxalsäure, Salzsäure, Bleichsalze nicht vertragen (Kick).

**Natriumpyroborat, Borax** (Natum biboricum, Natrum biboracicum, Saures borsaures Natron),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , =  $(\text{ONa})_2\text{O}(\text{BO})_4$ , krystallisirt  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Ist das neutrale Natriumsalz der Pyroborsäure (I. 663). Der Name Borax kommt schon im 8. Jahrhundert vor, aber es ist unsicher, ob damit das jetzt so bezeichnete Salz gemeint ist. Natürlich vorkommender Borax war es, den zuerst die Venetianer aus Asien holten und gereinigt nach Europa brachten. Er heisst Tinkal, kommt an den Ufern und im Schlamm von Salzseen in Thibet, in der Tartarei, in Indien vor, ist später auch an Salzseen in Californien gefunden, natürlich auch im Wasser dieser Seen gelöst enthalten, auch im Meerwasser an der Küste Californiens. Bedeutende Mengen Borax enthält das Wasser des Boraxsees (Kaysa) in Californien, der 40 engl. Meilen von der Küste und 60 engl. Meilen von Luisum-Bay entfernt in einer vulkanischen Gegend liegt, in trockner Zeit stellenweis ganz austrocknet, in anderer Zeit durch Zufluss von Quellen anschwillt, daher wechselnde Mengen von Borax enthält.

Der kleinere Theil des verbraucht werdenden Borax wird aus diesem natürlich vorkommenden gewonnen. Tinkal, welcher in kleinen schmutzig weissen Krystallen mit fettartigem Ueberzug erscheint, wird in den Raffinerien zur Entfernung des letzteren erst mit Kalkwasser behandelt, um die fettige Substanz in eine unlösliche Kalkseife zu verwandeln, oder mit schwacher Natronlauge abgewaschen, um sie als Natronseife aufzulösen und zu entfernen. Darauf wird er in siedendem Wasser, dem etwa 12 Proc. des Tinkals krystallisirte Soda zugesetzt ist, gelöst, die vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat abgegossene klare Lösung auf 1·2 spec. Gew. eingedampft, in conischen mit Blei ausgeschlagenen Bottichen zur Krystallisation hingestellt, die nach dem Erkalten ausgeschiedene Boraxkrystallmasse gesammelt und nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser getrocknet. Auch aus dem Wasser des Boraxsees in Californien wird Borax gewonnen, es giebt durchschnittlich täglich 1500 Kg fast reines Salz.

Der bei weitem grössere Theil des in Europa verbraucht

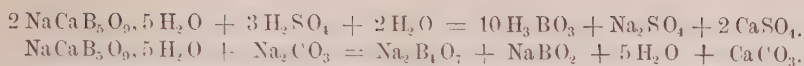
werdenden Borax wird durch Neutralisation der in Toscana vorkommenden Borsäure (I. 661) mit Soda gewonnen, statt der letzteren ist auch Natriumsulfid zu verwenden (Jean):



Es ist hervorzuheben, dass beim Neutralisiren der Orthoborsäurelösung mit Basen und Verdampfen der neutralisirten Lösung nicht ein orthoborsaures, sondern ein pyroborsaures Salz krystallisirt.

Bei der fabrikmässigen Darstellung werden 1300 Kg krystallisirte Soda und 1500 l Wasser in mit Blei ausgekleideten Bottichen durch eingeleiteten Wasserdampf zum Sieden gebracht und zur heissen Lösung etwa 1200 Kg rohe Borsäure bis zur Sättigung in kleinen Portionen zugesetzt, wobei Kohlendioxyd und Ammoniak entweichen. Letzteres entsteht aus dem der rohen Borsäure beigemengten Ammoniumsalz (I. 662), wird durch Einleiten in Schwefelsäure nebenbei als Ammoniumsulfat gewonnen. Die gesättigte, durch Absetzen geklärte Lauge wird dann in Krystallisirbottiche geleitet; hier scheidet sich bei ihrem Erkalten der Borax in kleinen, brüchigen Prismen aus, die gesammelt, und zu weiterer Reinigung nochmal aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, dem 5 Proc. des gelösten Borax an krystallisirter Soda zugesetzt worden sind. Um feste, grosse Krystallstücke zu bekommen, muss die Lösung sehr langsam abkühlen und bei 27 bis 28° die Mutterlauge von den Krystallen abgelassen werden; die dann entstandenen Krystalle werden mit einem Schwamm abgetrocknet, und so von Mutterlauge befreit langsam erkaltet in den Handel gebracht.

Seit längerer Zeit wird ein Theil des in Handel gebrachten Borax aus Natroborocaleit,  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  und 8  $\text{H}_2\text{O}$ , dargestellt, einem Mineral, das in Südperu, der Provinz Tarapaca im westlichen Theil der Pampa del Tamarugal, unabhängig von den dort befindlichen Salpeterlagern, vorkommt, auch in Nevada in Californien gefunden ist, hier „Tiza“ genannt wird. Es wird fein gepulvert mit Schwefelsäure behandelt, dadurch werden Calciumsulfat (Gyps) abgeschieden, Borsäure und Natriumsulfat gelöst; die von ersterem getrennte Lösung wird mit Soda neutralisirt, sie lässt bei genügender Concentration Borax auskrystallisiren, während das Sulfat gelöst bleibt. Oder es wird direct in siedendem Wasser vertheilt mit Soda zersetzt, Calciumcarbonat wird abgeschieden, Borax und Natriummetaborat bleiben gelöst, von denen ersterer nach Concentration der Lösung auskrystallisirt (Bell und Scholefields):



Es wird auch das feingepulverte Mineral in kupfernen oder steingutenen Gefässen mit verdünnter Salzsäure digerirt, neben Calcium- und Natriumchlorid Borsäure gelöst, die beim Erkalten der concentrirten Lösung auskrystallisirt, von der Mutterlauge durch Ausschleudern getrennt, mit Wasser abgewaschen und mit Soda in Borax verwandelt wird (Lunge):



Der in der einen oder anderen Weise dargestellte Borax muss durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Borax krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, monoklinen Prismen, die gewöhnlich zu weissen, an der Luft oberflächlich etwas verwitterten Klumpen vereinigt sind, schwach alkalisch kühlend schmecken, 1.71 spec. Gew. besitzen. Er schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, blähet sich auf unter Wasserabgabe, bildet eine weisse poröse Masse, calcinirten Borax, schmilzt beim Glühen, und erstarrt beim Erkalten zu einer wasserfreien, glasigen Masse, Boraxglas, welche durch theilweise Krystallisation ihre Durchsichtigkeit einbüsst.

Borax löst sich in Wasser, die farblose Lösung bläuet rothes Lackmuspapier, bräunt Curcumapapier. Nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser

|                          |                            |
|--------------------------|----------------------------|
| bei 0° = 2.83 Th. Borax. | bei 60° = 40.43 Th. Borax. |
| 10° = 4.65 " "           | 70° = 57.85 " "            |
| 20° = 7.88 " "           | 80° = 76.19 " "            |
| 30° = 11.90 " "          | 90° = 116.66 " "           |
| 40° = 17.90 " "          | 100° = 201.43 " "          |
| 50° = 27.41 " "          |                            |

Aus einer concentrirten wässrigen Lösung über 60° auskrystallisirender Borax bildet Octaëder, ist härter als der gewöhnliche und enthält nicht wie dieser 10, sondern nur 5 Mol. Krystallwasser,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 5 \text{H}_2\text{O}$ ; er wird als octaëdrischer Borax von dem gewöhnlichen prismatischen Borax unterschieden, entsteht auch beim Krystallisiren einer übersättigten wässrigen Lösung bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur (Gernez). Eine verdünnte wässrige Boraxlösung verhält sich gegen viele Salze, z. B. gegen Silbernitrat (I. 666), wie Natronlauge, weil der Borax, wie fast alle Borate, durch viel Wasser in Säure und Base zersetzt wird.

Wird Borax mit der erforderlichen Menge wasserfreiem Natriumcarbonat erhitzt, so entsteht Natriummetaborat, das aus heissem Wasser in monoklinen Prismen,  $\text{NaBO}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ ,

krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzen den Borax in siedender Lösung, Borsäure scheidet sich beim Erkalten der Mischung aus (I. 663); ebenso wird Borsäure beim Sieden einer mit Ammoniumchlorid gemischten Boraxlösung frei, und scheidet sich beim Erkalten der Mischung grösstentheils aus, während Natriumchlorid gelöst bleibt ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NH}_3 + 2\text{NaCl}$ ) (Kraut).

Diese Zersetzung lässt sich benutzen, um in sonst ammoniakfreiem Borax die Menge des Natriumpyroborats zu bestimmen. Man bringt eine gewogene Menge desselben mit Ammoniumchloridlösung in eine kleine tubulirte Retorte, treibt durch Erhitzen das Ammoniakgas aus (I. 447), leitet es in eine gemessene Menge Normalsalzsäure, bestimmt hinterher die Menge der durch Ammoniak nicht neutralisirten Säure und berechnet darnach leicht die entwickelte Menge Ammoniak, sowie die des Natriumpyroborats: 1 cbcm neutralisirte Normalsalzsäurelösung = 0.017 g  $\text{NH}_3$ , = 0.191 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Zu erkennen ist Borax ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an seinem Verhalten gegen die für Natrium (S. 86) und Borsäure (I. 666) anzuwendenden Reagentien. Zu prüfen ist er auf Chloride und Sulfate: Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung (1 : 20) darf weder mit Silbernitrat weisses Silberchlorid, noch mit Bariumnitrat weisses Bariumsulfat ausscheiden; auf Natriumcarbonat: Dies würde die Entwicklung von Kohlendioxydgas beim Mischen der Lösung mit einer Säure veranlassen; auf Nitrate: Bei ihrer Gegenwart würde die mit Schwefelsäure gemischte und mit wenig Indigolösung blau gefärbte Lösung beim Erhitzen entfärbt werden; auf Calciumsalze: Sie verursachen die Fällung von Calciumcarbonat aus der Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonat; auf Alaun: Die Lösung darf auf Zusatz von Ammoniumhydrosulfid weisses, in Kalilauge lösliches Aluminiumhydroxyd nicht ausscheiden; auf Blei und Kupfer: Die Lösung darf durch Wasserstoffsulfidgas nicht verändert werden.

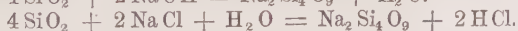
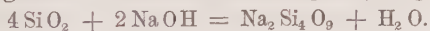
Beschränkt ist die Verwendung des Borax in der Medicin; er dient als Zusatz zu Gurgelwässern, Pinselsäften für Schwämmchen im Munde, zu Decocten und Infusionen, wobei zu beachten ist, dass er Pflanzenschleime, z. B. Decoete von isländischem Moos, Salep u. a., ebenso Gummilösung stark verdickt, diese aber auf Zusatz von Zucker wieder dünnflüssig werden; er wird auch zur Darstellung einiger pharmaceutischer Präparate verwendet, ist ein Bestandtheil mehrerer cosmetischer Mittel, Waschmittel, Waschpulver. In der chemischen Analyse wird geschmolzener Borax als Boraxperle gebraucht; sie hat die Eigenschaft, gewisse Metallverbindungen mit eigenthümlicher, für diese charakteristischen Farbe aufzulösen, dient auch als Flussmittel beim Schmelzen schwer schmelzbarer Stoffe, nicht nur in der Analyse, auch bei hüttenmännischen Operationen, bei Darstellung von Glasflüssen für Glas- und Porcellanmalerei, von Email, Gläsern und Glasuren. In der Technik wird er zum Löthen gebraucht, mit Metallloth gemengt auf die zu löthende Metallstelle gebracht und erhitzt, wobei der schmelzende Borax die Löthstelle vor



Luftzutritt schützt und vorhandenes Oxyd löst; endlich dient er auch in der Färberei als Lösungsmittel für in Wasser allein unlösliche Farbstoffe und zum Fixiren einiger Farben.

**Natriumsilicat.** Beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Kieselerde und Natriumcarbonat, auch beim Lösen von 1 Mol. Kieselerde in der Lösung von 2 Mol. Natriumhydroxyd entsteht Natriummetasilicat,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $= (\text{ONa})_2\text{SiO}$ , das in Wasser leicht löslich ist, aus seiner Lösung beim Verdunsten derselben neben Schwefelsäure mit 7 Mol. Krystallwasser auskrystallisirt. Beim Zusammenschmelzen der Kieselerde mit überschüssigem Natriumcarbonat entsteht basisches Trisilicat,  $\text{Na}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,  $= (\text{ONa})_2\text{Si}_3\text{O}_5, 3\text{Na}_2\text{O}$ , beim Zusammenschmelzen mit überschüssiger Kieselerde aber bilden sich Natriumsalze von Polykieselsäuren, ähnlich wie unter gleichen Verhältnissen mit Kaliumcarbonat Kaliumpolysilicate entstehen (S. 63). Aus solchen Polysilicaten besteht das noch mehr als Kaliwasserglas gebrauchte Natronwasserglas, und zwar aus

Natriumtetrasilicat,  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ,  $= (\text{ONa})_2\text{Si}_4\text{O}_7$ , oder Natriumtrisilicat,  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ,  $= (\text{ONa})_2\text{Si}_3\text{O}_5$ , oder ein Gemenge beider. Es wird ähnlich wie Kaliwasserglas gewonnen durch Zusammenschmelzen von 15 Th. Quarzpulver, 7.66 Th. calcinirter Soda und 1 Th. Holzkohlenpulver, oder von 10 Th. Quarzpulver, 6 Th. wasserfreiem Natriumsulfat und 2 Th. Holzkohlenpulver; es wird aber auch dargestellt durch Lösen von amorpher Kieselerde (Feuersteinpulver) in heisser Natronlauge unter einem Druck von 6 bis 8 Atmosphären (Kuhlmann, Ransome), durch Lösen von 120 Th. Infusorienerde (I. 671) in siedender Natronlauge von 1.15 spec. Gew., welche aus 75 Th. calcinirter Soda bereitet worden ist (Liebig), auch durch Zuführen von Wasserdampf zu einem glühenden Gemenge von 2 Th. Quarzsand und 1 Th. Kochsalz bis zum Aufhören der Entwicklung von Wasserstoffchloridgas (Ungerer):



Es ist eine gelbliche bis bräunliche Masse, die mit Wasser eine gelbliche, beim Verdampfen zuletzt dicke Lösung giebt. Zu erkennen ist es als Silicat, wie Bd. I. 684 angegeben. Es wird zur Darstellung von Kitten für Stein und Porcellan, von künstlichen Steinen gebraucht, dient zum Ueberziehen von Geweben, um sie schwer verbrennlich zu machen und vor Entzündung zu schützen, wird wegen seiner Eigenschaft, mit Kalk oder Kreide feste, harte, wasserdichte Gemische zu bilden, in der Architektur zum Ueberziehen der Wände, zum Schutz gegen Feuchtigkeit, in der Stereochromie, einer die Freskomalerei

ersetzende Wandmalerei, zum Befestigen der Farben angewendet; es dient in der Kattundruckerei zur Fixirung von Ultramarin und gewissen Anilinfarben auf Baumwolle, in der Seifenfabrikation als Zusatz zu Seifen.

Natriumcarbonat, Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $= (\text{ONa})_2\text{CO}$ , krySTALLISIRT  $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ . Ist das neutrale Salz der Kohlensäure, eins der wichtigsten Salze in der Technik, das in grössester Menge dargestellt wird. Natürlich vorkommende Soda ist schon den alten Aegyptern bekannt gewesen, ein ihr gleiches alkalisches Salz erhielten sie aus der Asche von Strand- und Seepflanzen, beide bezeichneten sie mit einem Namen, den die Griechen als *νιτρον*, die Römer als *nitrum* wiedergaben, der zu der späteren Benennung Natron für natürliches oder aus Pflanzenaschen gewonnenes Alkalicarbonat Veranlassung gegeben haben soll. In den lateinischen Uebersetzungen der von Geber im 8. Jahrhundert veröffentlichten Schriften kommt der Name Natron ebenso wie Alkali für diese Salze vor, und ohne Unterschied sind später Kali und Natron als fixe Alkalien bezeichnet, beide bis in das 17. Jahrhundert nicht von einander verschieden angesehen, als längst mit *nitrum* speciell Salpeter gemeint war. Das meiste Alkali wurde aus den Aschen von Landpflanzen gewonnen, war also Kaliumcarbonat; ihm blieb auch der Name Kali, als Stahl 1702 in der Kochsalzbase ein Alkali erkannte, dessen Verschiedenheit von dem aus der Asche von Landpflanzen gewonnenen darauf hinwies, dass Kali von dem Alkali der Strandpflanzenasche verschieden sei. Duhamel du Monceau sprach sich 1736 nach sorgfältiger Prüfung für Identität der Basen von Kochsalz, Borax und dem Alkali der Strandpflanzenasche aus, aber erst 1759 unterschied Margggraf das letztere als fixes mineralisches Alkali oder Laugensalz, auf das Vorkommen seiner Base im Steinsalz hindeutend, vom fixen vegetabilischen Alkali oder Laugensalz, dem aus Landpflanzen zu gewinnenden Alkali.

Diese Unterscheidung der Alkalien wurde beibehalten. Gemäss der 1755 von Black gemachten Beobachtung, dass Alkali durch Kalk ätzend gemacht werden konnte, wurde die Soda als mildes Alkali, als Verbindung der ätzenden Base, des Natrons, mit Kohlensäure, dann später als kohlensaures Natron, als Carbonat des Natriums angesehen.

Natriumcarbonat kommt neben Natriumsulfat und -chlorid (S. 103) im Wasser der sogenannten Natronseen vor, welche in Aegypten am westlichen Ufer des Nils, in der Araxesebene, der Ebene längs der Küste des caspischen und schwarzen Meeres liegen, es ist im Wasser einiger Seen Centralafrikas, mehrerer

südamerikanischer Staaten und Columbiens enthalten. Die Soda der ägyptischen Seen heisst Trona, die der Seen Columbiens Urao; beide sind allerdings nicht neutrales, sondern anderthalbfach saures Carbonat,  $\text{Na}_4\text{C}_3\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sie kommen dort nicht nur gelöst vor, sondern scheiden sich in der warmen Jahreszeit in Folge starker Verdunstung des Wassers auf dem Boden der Seen in Stücken aus. Natriumcarbonat ist ferner ein Bestandtheil gewisser, als Heilmittel geschätzter Mineralwässer, der alkalischen Wässer (I. 301), die fast immer kohlenensäurereich sind, das Salz mithin als Hydrocarbonat gelöst enthalten; so sind beispielsweise im Wasser der Quellen von Vichy 0·14, Tarasp in Graubünden 0·123, Bilin in Böhmen 0·11, Ems (Kesselbrunnen) 0·052, Marienbad (Ferdinandsbrunnen) 0·056, Carlsbad 0·048, Aachen und Selters 0·032 Proc. wasserfreies Carbonat. Es ist im Wasser des Geysers auf Island nachgewiesen, wittert bei Bilin in Böhmen auf vulkanischem Gestein (Trass) aus, ebenso auf dem Boden in Ungarn im Steppengebiet zwischen Theiss und Donau, hier eine krystallinische Salzdecke bildend, die gesammelt wird und „Széksó“ heisst; nicht selten wittert auch Natriumcarbonat an feuchten Mauern aus (Mauersalpeter). Im Pflanzenreich kommt es nicht vor; wohl aber findet es sich in wechselnder, oft reichlicher Menge in der Asche gewisser Meeres- und Strandpflanzen, gewisser auf Steppen wachsender Salzpflanzen, welche neben anderen Salzen Natriumsalze organischer Säuren enthalten, die beim Verbrennen in Carbonat übergehen.

Natriumcarbonat entsteht beim Ueberleiten von Kohlendioxydgas über erhitztes Natrium unter Abscheidung von Kohle (I. 727), beim Einwirken des Gases auf Natriumhydroxyd, oder auf die Lösung von aus Kryolith darzustellendem Natriumaluminat (s. unten), auch beim Sättigen einer concentrirten heissen Lösung von basischem Natriumphosphat mit Kohlendioxyd, wobei Natriumphosphat gelöst bleibt ( $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) (Siebel). Es bildet sich beim Glühen von Natriumsulfat, Kohle und Calciumcarbonat aus dem erst durch Kohle aus dem Sulfat entstehenden Natriumsulfid und dem Calciumcarbonat unter Entwicklung von Kohlenoxydgas (s. unten), beim Glühen von Natriumhydrocarbonat unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasserdampf ( $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), beim Glühen organischsaurer Natriumsalze in gleicher Weise, wie sich Kaliumcarbonat aus organischsauren Kaliumsalzen bildet (S. 64); es entsteht beim Glühen von Natriumsilicat mit Calciumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSiO}_3$ ) (Brisse), von Natriumchromat

mit Kohle neben Chromoxyd ( $2 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{C}_2 + \text{O} = 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CrO}_3$ ) (Ch. Kessler). Seine Bildung erfolgt auch beim Zersetzen einer concentrirten heissen Natronsalpeterlösung mit Kaliumcarbonat (S. 54), beim Mischen einer concentrirten Natriumphosphatlösung mit neutralem Ammoniumcarbonat ( $2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 2 \text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Siebel).

In der Pharm. germ. ist rohes, reines und trocknes Natriumcarbonat aufgenommen:

a) Rohes krystallisirtes kohlensaures Natron, *Natrium carbonicum crudum* (Soda, *Salsodac crudus*). Bis Ende des vorigen Jahrhunderts wurde ausser natürlich vorkommender Soda nur solche aus den Aschen von Meeres- und Strandpflanzen gewonnen. Diese Pflanzen, welche der Familie der Fucoideen, sowie den Gattungen *Salsola*, *Salicornia*, *Statice*, *Atriplex* u. a. angehörten, zum Theil in Spanien speciell zum Zweck der Sodagewinnung am Meeresufer angebaut wurden, enthalten nicht ursprünglich das Carbonat, dafür aber Natriumsalze organischer Säuren, die es beim Verbrennen liefern. Die an der Luft getrockneten Pflanzen wurden, wie noch jetzt die Fucusarten zur Gewinnung von Aschen für Jodfabrikation, in Oefen verbrannt, dabei die Temperatur so geregelt, dass die entstehenden Aschen ohne zu schmelzen nur zusammensintern und beim Erkalten fest werden konnten. Die noch jetzt so in Spanien gewonnene Soda heisst *Barilla*, auch *Alicante-* und *Carthagenasoda*, sie stammt von *Salsola soda*, ist die geschätzteste, da sie 14 bis 30 Procent Natriumcarbonat enthält; die in Frankreich aus *Salicornia annua* dargestellte Soda heisst *Narbonne-Soda*, enthält 14 bis 15 Proc. Natriumcarbonat; eine andere von *Frontignan* und *Aiguesmortes* mit 8 bis 10 Proc. Carbonat stammt von verschiedenen Küstenpflanzen, heisst *Blanquette*; *Varee* ist die Soda der Normandie, die wie die Soda von Schottland, der Kelp, aus Fucus- und Laminaria-Arten dargestellt wird; beide enthalten nicht über 5 bis 6 Proc. Natriumcarbonat und werden jetzt schon lange nicht mehr ihres Sodagehaltes, sondern ihres Jodgehalts wegen dargestellt.

Uebrigens hat die Darstellung und der Verbrauch von Pflanzenaschensoda sehr bedeutend abgenommen mit dem Aufschwunge der

Sodafabrikation aus Kochsalz. Bald nachdem die Base der Soda mit der des Kochsalzes übereinstimmend gefunden war, wurden Versuche zur Sodagewinnung aus Kochsalz angestellt. Duhamel führte es 1736 mit Schwefelsäure in Natriumsulfat über, dieses durch Glühen mit Kohle in Natriumsulfid, stellte dann aus diesem mit Essigsäure Natriumacetat dar und verwandelte



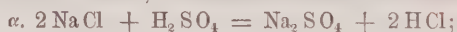
dies durch Glühen für sich in Natriumcarbonat. Marggraf zersetzte 1759 das aus Kochsalz dargestellte Glaubersalz mittelst Calciumnitrats, und verpuffte das erhaltene Natriumnitrat mit Kohle, wobei Carbonat entstand. Scheele zerlegte das Kochsalz in Lösung direct durch Bleiglätte ( $\text{PbO}$ ), trennte die Lösung des Aetznatrons vom ausgeschiedenen basischen Bleichlorid und liess sie an der Luft stehen, damit sie durch Aufnahme von Kohlendioxyd in Carbonatlösung übergehen konnte; 1782 wurde in dieser Weise von Kirwan in London Soda im Grossen dargestellt. Allein die nach der einen oder anderen Methode dargestellte Soda war stets theurer, als die natürliche. Der hohe Preis, welchen 1782 die Pariser Akademie für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, eine reine und den Preis der natürlichen Soda nicht übersteigende Soda aus Kochsalz zu gewinnen, wurde nicht errungen.

Erst die Noth lehrte praktische Wege zur Darstellung von Soda aus Kochsalz kennen. In Folge der Revolutionskriege war nämlich 1793 die Einfuhr von Soda aus Spanien nach Frankreich gehemmt, und da die im Lande selbst erzeugte den Bedarf nicht annähernd deckte, so decretirte der damalige Wohlfahrtsausschuss auf Veranlassung Corny's 1794, dass ihm zum Wohle des Vaterlandes die Methoden der Sodagewinnung bekannt gegeben und Vorschläge zur Fabrikation der Soda gemacht werden sollten. Nur eine der darauf eingereichten Angaben hatte sich der Beachtung und Annahme der Regierung zu erfreuen, sie war von Nicolas Leblanc, einem Arzt des Herzogs von Orleans, gemacht. Schon seit 1787 hatte dieser Versuche über die Umwandlung von Kochsalz in Soda angestellt, hatte dabei die Idee des Bürgers de la Métherie aufgegriffen, Kochsalz durch Schwefelsäure in Glaubersalz zu verwandeln, dieses durch Glühen mit Kohle zu zersetzen, und hatte dessen Umsetzung in Soda durch Glühen mit Kohle und Calciumcarbonat erreicht. Im Verein mit Dizé, Laborant am Collège de France, und Shée, unter Bethheiligung des Herzogs von Orleans, hatte er 1791 zu Maison de Seine bei St. Denis eine Fabrik errichtet, in der nach dieser Methode Soda dargestellt wurde. Aber schon im Anfange des Betriebes führten die Ereignisse der Revolution die Confiscation der Güter des Herzogs, in Folge dessen die Schliessung der Fabrik herbei, bei der er theilhaftig war. Trotzdem Leblanc der erste gewesen war, welcher sein Verfahren dem Wohlfahrtsausschuss mitgetheilt hatte, musste er den Schmerz erleiden, Einrichtungen und Werthe der Fabrik öffentlich verkauft und zerstreut zu sehen und in wenigen Tagen Alles zu verlieren. Als ihm nach mehreren Jahren wieder eine Fabrik

von der Regierung übergeben wurde, als Entschädigung für die von ihm durch Veröffentlichung seiner Fabrikationsmethode erlittenen Verluste, fehlten ihm die Mittel zu ihrer Einrichtung, sein Muth war gebrochen, er endete 1806 seine Tage im Armenhospital, wahnsinnig geworden nahm er sich das Leben.

Allmählig hat sich Leblanc's Verfahren Eingang verschafft, es wird noch heute vorzugsweise befolgt. Erst entstanden in Frankreich bei Marseille mehrere darauf gegründete Sodafabriken; in England wurde 1814 durch Losh Soda nach Leblanc's Verfahren in kleinem Maassstabe dargestellt, in grösserer Menge wurde sie nach Aufhebung der hohen Salzsteuer bereitet; 1824 errichtete James Muspratt bei Liverpool die erste grosse Sodafabrik, andere folgten ihr schon 1830, auch in Frankreich und Deutschland, zu den ältesten deutschen Sodafabriken gehören die zu Schönebeck, Ringkuhl, Barmen.

Darstellung der Soda nach Leblanc's Verfahren. Sie beruhet auf Umwandlung von Kochsalz durch Schwefelsäure in Natriumsulfat (einfach Sulfat genannt) unter Entwicklung von Wasserstoffchlorid, auf Zersetzung des ersteren in Glühhitze durch Kohle in Natriumsulfid unter Entwicklung von Kohlenoxyd, und der Ueberführung des Natriumsulfids in Glühhitze durch Calciumcarbonat in Natriumcarbonat und Calciumsulfid, von denen ersteres leicht, letzteres schwer in Wasser löslich ist:

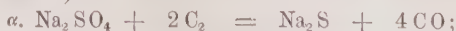


Der Process wird auch in anderer Weise erklärt; namentlich herrschen darüber verschiedene Ansichten, ob neben Natriumcarbonat ein Gemenge von Calciumsulfid und -oxyd, oder eine Verbindung beider, ein Calciumoxysulfid hinterbleibt, ob vorwiegend Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd während des Glühens sich entwickeln:

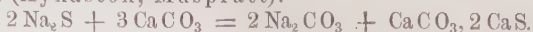
a) Natriumsulfat und Calciumcarbonat zersetzen sich in Natriumcarbonat und Calciumsulfat, letzteres wird durch Kohle unter Entwicklung von Kohlenoxyd in Calciumsulfid verwandelt und dieses giebt mit Calciumcarbonat und Kohle unter Entwicklung von Kohlenoxyd ein in Wasser unlösliches Calciumoxysulfid (Dumas):



b) Das aus Natriumsulfat durch Kohle gebildete Natriumsulfid giebt mit Calciumcarbonat unter Kohlendioxydentwicklung Natriumcarbonat und Calciumoxysulfid (Brown):



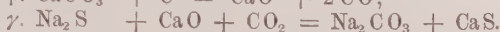
c) Gebildetes Natriumsulfid zersetzt sich mit Calciumcarbonat in Natriumcarbonat und eine in Wasser unlösliche Verbindung von Calciumcarbonat und Calciumsulfid (Kynaston, Muspratt):



d) Das entstehende Calciumsulfid bleibt nur gemengt mit Kalk und Soda (Gossage):



e) Natriumsulfat und Kohle geben Natriumsulfid und Kohlendioxyd, Calciumcarbonat und Kohle bilden Calciumoxyd und Kohlenoxyd, Natriumsulfid und Calciumoxyd aber geben unter dem Einfluss von Kohlendioxyd Natriumcarbonat und Calciumsulfid (Kolb):



Zur Gewinnung des Sulfats wird Kochsalz mit gleichviel Schwefelsäure von 1·7 spec. Gew., sog. Kammersäure (I. 399) erhitzt, Wasserstoffchlorid entweicht. Zuerst entsteht Hydrosulfat und die Hälfte des Kochsalzes bleibt unzersetzt, bei steigender Temperatur aber zersetzen sich beide weiter, es entsteht Sulfat (I. 223). Früher führte man diese Zersetzung in Glasretorten oder eisernen Cylindern aus, jetzt benutzt man schon lange dazu besondere Oefen, welche theils Muffel-, theils Flammöfen sind und Sulfatöfen heissen. Sie haben eine eiserne Zersetzungspfanne, in der das Kochsalz mit Schwefelsäure gemengt wird, sie steht mit einem oder mit zwei Rösträumen in Verbindung, in denen die Heerdflamme direct über die aus der Zersetzungspfanne hineingebrachte Mischung hinweggeht, in denen die Sulfatbildung beendet wird. Dabei werden die heissen Feuerungsgase mit Wasserstoffchlorid gemischt. Sie werden aus den Rösträumen durch einen Canal unter die Zersetzungspfanne zur Heizung geleitet, gehen von da durch einen unterirdischen Canal in die Condensatoren für Wasserstoffchloridgas, in die auch das Wasserstoffchloridgas und die Wasserdämpfe durch eine über der Zersetzungspfanne befindliche Röhre eintreten, welche gleich beim Mischen des Kochsalzes mit Schwefelsäure in der Pfanne sich entwickeln.

Erst wird die Mischung in der Zersetzungspfanne beim Erhitzen flüssig, dann durch Verdunsten von Wasser und Salzsäure immer dicker; ist sie endlich dickbreiig geworden, so wird sie durch Handarbeit nach Oeffnen eines Schiebers in die Rösträume gescharrt und hier unter öfterem Umrühren mit langen eisernen Schaufeln, oder mittelst einer durch Dampfkraft in Bewegung gesetzten Rührvorrichtung bei schliesslich bis zur Rothgluth gesteigerten Temperatur ganz in Sulfat verwandelt. Unter der Sohle des Röstraumes ist ein gewölbter Raum. In diesen wird nach beendeter Zersetzung das glühende Sulfat aus dem Röstraum durch ein zu öffnendes Loch gestürzt und aus ihm das erkaltete Sulfat durch eine seitlich zu öffnende Thür herausgezogen.

Die Condensatoren, in welche die Wasserstoffchlorid ent-

haltenden Feuerungsgase eintreten, bestanden früher aus einer grossen Zahl reihenweis neben einander stehender und mit einander verbundener steingutner, halb mit Wasser gefüllter Vorlagen (Bombonnes), welche mit zwei Hälsen zur Aufnahme von knieförmigen Verbindungsröhren, und einer verschliessbaren Oeffnung zum Einfüllen des Wassers versehen waren. Das durch sie hindurch gehende Wasserstoffchloridgas löste sich in dem Wasser zu Salzsäure, die unabsorbirt bleibenden Gase entwichen am Ende der Vorlagenreihe durch einen hohen Schornstein. Später waren und sind noch die Condensatoren 18 bis 25 m hohe Thürme von Bruchsteinen mit Mörtel aus Theer und Thon gebauet, in denen auf steinernem Rost bis obenhin Koksstücke lagen; auf diese rieselte fortwährend von oben her Wasser. Die unten in den Thurm eintretenden Feuerungsgase gingen nach oben durch die stets feuchten Koksstücke, das Wasserstoffchloridgas wurde vom Wasser absorbirt, Salzsäure sammelte sich unter dem Rost im Thurme an; die nicht absorbirten Gase aber traten von oben in einen zweiten gleichen Koksthurm und erst aus ihm entwichen die nun von Wasserstoffchloridgas freien Gase in den Fabrikschornstein. Jetzt sind die Condensatoren meistens zwei runde Thürme aus mit Theer getränkten Backsteinen oder Sandsteinplatten gebaut, die statt der Koks innen mit mehreren durchbrochenen Ziegelsteingewölben versehen sind, auf welche aus einem oben angebrachten Bassin fortwährend Wasser fliesst. Auch hier treten die Feuerungsgase unten in den einen Thurm ein, steigen dem Wasser auf den Ziegelsteinen entgegen, und gehen dann in den zweiten Thurm; alles Wasserstoffchloridgas wird dabei vom Wasser aufgenommen, die nicht absorbirten Gase aber entweichen durch einen am zweiten Thurm seitlich angebrachten Canal in einen Schornstein, der die Gase durch beide Thürme hindurchzieht.

In einigen Sodafabriken wird das Sulfat aus Kochsalz ohne Anwendung von Schwefelsäure, einfach durch Einwirkung von Luft, Schwefeldioxyd und Wasserdampf bei hoher Temperatur dargestellt (S. 104). Kochsalz wird in grossen porösen Klumpen in eisernen Kammern aufgeschichtet erhitzt, das heisse Gemenge von Luft, Schwefeldioxyd und Wasserdampf erst in eine Kammer, von da in eine damit verbundene zweite, dritte u. s. f. geleitet. Ist in der ersten Kammer die Sulfatbildung beendet, so wird das Gasgemenge in die zweite geleitet, die erste sogleich entleert, von Neuem mit Kochsalz gefüllt und nun zu der letzten gemacht (Hargreaves und Robinson).

Zur Umwandlung des Sulfats in Rohsoda werden Sodaöfen benutzt; sie sind meistens Flammöfen mit flachen

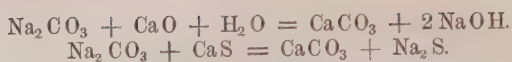


Heerdsohlen in zwei Abtheilungen. In der hinteren, vom Feuer entfernten, wird die Mischung von 100 Th. Sulfat, 100 Th. Kreide oder Kalkstein und 50 bis 75 Th. gröblich gepulverter Steinkohle vorgewärmt, in der vorderen, dem Feuer nahen, wird sie darauf so lange unter fortwährendem Umrühren mit langen eisernen Krücken erhitzt, bis sie breiig fliesst und mit bläulicher Flamme verbrennendes Kohlenoxydgas reichlich sich daraus entwickelt. Dann ist die Rohsoda fertig. Sie wird sofort durch eine Arbeitsöffnung aus dem Ofen gezogen und in eisernen, auf Rädern liegenden Kasten erkalten gelassen.

Neuerdings werden namentlich in England von Elliot und Russel empfohlene drehbare Heerde zur Sodafabrikation verwendet, wobei das Umrühren der Mischung überflüssig ist. Sulfat, Kreide und Kohle kommen zusammen in eiserne Cylinder, die innen mit feuerfesten Steinen überkleidet sind, aussen Rippen haben, in welche Zahnräder eingreifen und bei ihrer Drehung auch eine solche des Cylinders veranlassen. Das Feuer und die Feuergase des Ofens strömen durch den Cylinder in den Schornstein, dabei macht der Cylinder anfangs eine langsame, später eine schnellere Umdrehung, sein Inhalt fällt durcheinander und wird endlich bei Rothgluth flüssig. Dann lässt man ihn in untergestellte eiserne Gefässe abfließen und erkalten.

Die in der einen oder anderen Weise erhaltene röthlich-grau gefärbte Rohsoda enthält etwa 45 Proc. Natriumcarbonat, 30 Proc. Calciumsulfid, 10 Proc. Kalk, 15 Proc. Calciumcarbonat, Silicate, Eisenoxyd, Kohle.

Es folgt das Auslaugen der Rohsoda mit Wasser, das ihr hauptsächlich das Natriumcarbonat entzieht. Nachdem sie einige Tage an der Luft gelegen hat, dabei theils oxydirt und unter Wasseraufnahme zerfallen ist, wird sie in faustgrossen Stücken in neben einander stehende eiserne, mit Siebboden versehene Bottiche gebracht, hier mit Wasser übergossen, nach einiger Zeit die entstandene Lösung aus dem ersten Bottich in den zweiten gedrückt, dann aus diesem in den dritten u. s. f., bis sie gesättigt ist. Häufiger noch hängt man nach Shank's Angaben in die Bottiche durchlöcherzte Einsätze, bringt in diese die in Stücke zerschlagene Rohsoda, füllt die Bottiche mit Wasser und senkt so oft Einsätze mit neuer Rohsoda hinein, bis es eine gesättigte Sodalösung geworden ist. In einigen Fabriken wird warmes Wasser zum Auslaugen genommen, doch darf seine Temperatur 35° nicht übersteigen, da sonst das in der Rohsoda enthaltene Calciumoxyd und Calciumsulfid sich mit der gelösten Soda noch mehr umsetzen würden, als es schon bei Anwendung von kaltem Wasser geschieht (S. 98):



Die so gewonnene Sodalösung wird in viereckigen flachen eisernen Pfannen abgedampft. Entweder geht das Feuer vom Herde direct über die Pfannen fort, die auf der Lösung sich bildenden Salzkrusten, ebenso die in ihr zu Boden sinkenden Salzmassen werden ab und zu herausgeschöpft, gemeinschaftlich auf eine geneigte Fläche gelegt, damit von ihnen die Mutterlauge wieder in die Pfannen zurückfliessen kann. Oder es wird das vom Sodaofen kommende Feuer unter die Pfanne geleitet, und damit das ausscheidende Salz sich nicht am Boden ansetzen, ein Festbrennen des Bodenansatzes zum Schaden der Pfanne nicht erfolgen kann, nimmt man Pfannen mit geneigten Wänden, die im Querschnitt einem Boot gleichen (Bootpfanne), in denen das ausscheidende Salz sich nur in der Mitte ansammelt und zeitweilig herausgekrückt wird. Das beim Verdampfen der Lösungen ausscheidende Salz ist anfangs meist unzersetzt gebliebenes Sulfat, später aber ein Natriumcarbonat mit einem Molekül Krystallwasser,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das mit mehr oder weniger Kochsalz verunreinigt ist.

Die hierbei zurückbleibende Mutterlauge, welche ausser Natriumcarbonat auch Natriumhydroxyd, Natriumsulfid und Natriumferrisulfid enthält, durch letzteres roth gefärbt ist (Rothlauge), wird auf Natriumhydroxyd verarbeitet (S. 97). Oder es wird ihr Natriumhydroxyd in Soda umgewandelt, indem man sie über Koksstücke fließen lässt, die in einem hohen Eisenblecheylinder auf durchlöcherter Boden liegen. Unter diesen tritt Kohlendioxydgas ein, das der langsam herabfliessenden Lauge entgegen steigt und sie in Sodalösung verwandelt. Diese fliesst unten aus dem Cylinder ab und dient zum Auslaugen neuer Mengen Rohsoda. Dabei wird auch das erwähnte Natriumferrisulfid in unlösliches Eisensulfür und lösliches Natriumthiosulfat verwandelt.

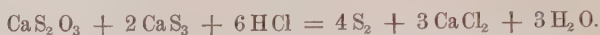
Zur Reinigung der gewonnenen Soda wird sie mittelst Dampfs in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung durch Absetzen geklärt entweder gleich zur Trockne, oder nach einander bis zu einer gewissen Concentration verdampft, dabei das ausscheidende Salz jedesmal herausgenommen, die Soda also fractionirt krystallisirt. Im Handel kommt sie als wasserfreies Salz, calcinirte Soda, und als wasserhaltiges, krystallisirte Soda vor. Calcinirte Soda wird zum Theil durch directes Verdampfen der Rohsodauszüge zur Trockne gewonnen, häufiger und jedenfalls reiner aus dem beim Verdampfen der Rohsodauszüge ausscheidenden Salz,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dargestellt. Es

wird auf der beckenförmig vertieften Sohle eines Flammofens unter fortwährendem Umrühren mit langen eisernen Schaufeln durch das vom Heerde über eine hohe Feuerbrücke darüber weggehende Feuer erhitzt, wobei es nicht nur Wasser verliert, sondern auch reiner wird, weil Sauerstoff der Luft, sowie Kohlendioxyd und Wasserdampf der Feuergase das ihm beigemengte Natriumsulfid und Natriumhydroxyd in Carbonate überführen. Das Salz wird nicht geschmolzen, nur auf  $350^{\circ}$  erhitzt, nach dem Erkalten gemahlen und gesiebt in den Handel gebracht, oder zur Gewinnung reinerer Sorte nochmal den Processen der Lösung, des Verdampfens der Lösung und Calcinirens des ausgeschiedenen Salzes unterworfen; dann wird es in der Regel so rein gewonnen, dass es zu den meisten technischen und pharmaceutischen Zwecken direct verwendet werden kann.

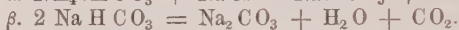
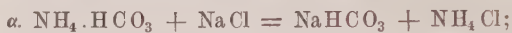
Zur Gewinnung krystallisirter Soda, welche die Pharm. germ. als rohe Soda anzuwenden verlangt, weil sie meistens reiner als calcinirte ist, wird möglichst reine calcinirte Soda in dem doppelten Gewicht heissem Wasser gelöst, die Lösung nach mehrstündiger Ruhe geklärt in gusseisernen Gefässen bis 1.29 spec. Gew. abgedampft und mit etwas Chlorkalklösung versetzt, wodurch die ihre gelbe Färbung bedingenden organischen Stoffe zerstört werden. Dann wird sie vollständig klar in gusseisernen Gefässen bis zum Erkalten stehen gelassen, und das auskrystallisirende Salz in grossen Krystallen, namentlich an Eisenstäben ausgeschieden gewonnen, welche auf die bis zum Rande mit Lauge gefüllten Gefässe gelegt werden. Die Krystalle werden in grossen Blöcken aus den Gefässen genommen, zum Trocknen ohne Temperaturerhöhung einen Tag an der Luft liegen gelassen, dann zerschlagen und sogleich verpackt. Die Mutterlauge aber wird ganz zur Trockne verdampft, daraus eine zwar weisse, aber nicht sehr reine calcinirte Soda erhalten.

Die beim Auslaugen der Rohsoda mit Wasser bleibenden Rückstände, welche hauptsächlich Calciumsulfid, -hydroxyd, -carbonat, Kohle, Asche, Sand enthalten und etwa 60 Proc. der Rohsoda ausmachen, häuften sich früher in grossen Sodafabriken sehr an, und wurden durch ihre Zersetzung an der Luft unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid der Umgebung sehr lästig. Jetzt werden sie vielerorts auf Natriumthiosulfat (S. 110) oder auf Schwefel verarbeitet. Zur Gewinnung des letzteren wird ihnen noch in den Auslaugebottichen Luft zugeführt, wobei sie sich unter starkem Erhitzen oxydiren; man laugt sie darauf mit Wasser aus und versetzt die hauptsächlich auf 1 Mol. Calciumthiosulfat 2 Mol. Calciumpolysulfid enthaltende Lösung mit Salz-

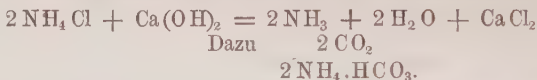
säure, wobei Schwefel niederfällt; er wird gesammelt, mit Wasser abgewaschen und getrocknet (Mond):



Darstellung der Soda nach dem Ammoniakverfahren. Sie gründet sich darauf, dass Ammoniumhydrocarbonat, auch das Ammoniumcarbonat des Handels, aus concentrirter Kochsalzlösung schwer lösliches Natriumhydrocarbonat fällt, während Ammoniumchlorid gelöst bleibt, und ersteres beim Erhitzen sich in Carbonat, Wasser und Kohlendioxyd zersetzt:



Dies einfache Verfahren ist deshalb mit Vortheil zu befolgen, weil aus dem entstehenden Ammoniumchlorid leicht mit Kalk Ammoniak, aus diesem durch das ebenfalls auftretende Kohlendioxyd Ammoniumhydrocarbonat gewonnen werden kann, mithin die neben Soda gewonnenen Producte gleich wieder zur Zersetzung neuer Mengen Kochsalz zu verwenden sind:



Es kann sogar die besondere Darstellung von Ammoniumhydrocarbonat ganz umgangen werden, es genügt, eine warme concentrirte Kochsalzlösung mit Ammoniak und Kohlendioxydgas zu behandeln, um Natriumhydrocarbonat daraus zu fällen:



Das Verfahren, welches zuerst 1838 Dyar und Hemming für England patentirt worden ist, für das 1854 Türck für Frankreich, Schlösing für Grossbritannien Patente erwarben, wurde 1855 von Rolland in Paris ausgebildet und bis 1858 in einer Fabrik in Puteaux bei Paris freilich nicht mit Vortheil befolgt. Allein durch Marguerite und de Sourdeval in Paris, sowie durch Young in Limefield (Schottland) wurde es sehr verbessert, 1867 hatten Solvay u. Comp. in Couillet (Belgien) auf der Pariser Weltausstellung nach diesem Verfahren fabrikmässig dargestellte Soda ausgestellt. Seit der Zeit ist es weiter ausgebildet, so dass jetzt schon eine grosse Anzahl Sodafabriken in England, Deutschland, Belgien und der Schweiz nach dem verbesserten Ammoniakverfahren billiger als nach Leblanc's Verfahren Soda produciren, vor dem es unter anderen den Vortheil der Einfachheit, der Ersparniss an Brennmaterial und Arbeit, der Abwesenheit wenig werthvoller Nebenproducte und lästiger Abfälle besitzt.



Zur Gewinnung der Soda nach diesem Verfahren lässt man zu einer Kochsalzlösung von 1·18 spec. Gew. in einem Cylinder von verzinnem Eisenblech Ammoniakgas durch einen durchlöcherten Boden von unten her eintreten, bis ihr specifisches Gewicht auf 1·09 bis 1·12 gesunken ist. Nachdem die dabei warm gewordene Flüssigkeit abgekühlt ist, lässt man sie in einen zu schliessenden Cylinder von verzinnem Eisenblech von 15 bis 16 m Höhe treten, in dem mehrere fein durchlöchernte Metallplatten regelmässig vertheilt liegen. Unter jeder liegt eine ebene Platte, die nur in der Mitte ein Loch hat, durch welches Kohlendioxydgas mit 1·5 bis 2 Atmosphären Druck in die Lösung strömt. Alle halbe Stunde wird die so behandelte Lösung auf ein Vacuumfilter, oder in eine Centrifuge gebracht und hier das fein abgeschiedene Natriumhydrocarbonat erhalten. Es wird nach dem Waschen mit wenig Wasser durch Centrifugen getrocknet in einem eisernen Kessel erhitzt, durch dessen Deckel eine vertikale, rotirende Welle mit Schaufeln geht, dabei unter fortwährendem Umrühren Natriumcarbonat erhalten (Solvay). Aus den Mutterlaugen lässt man erst das unzersetzt gebliebene Kochsalz auskrystallisiren, gewinnt dann daraus durch Behandeln mit Kalk Ammoniak.

Darstellung der Soda aus Kryolith (S. 97). Das Mineral wird in Oresund bei Kopenhagen, in Harburg, Warschau, in Natrona bei Pittsburg (Pennsylvanien) auf Soda verarbeitet, zu diesem Zweck gepulvert und mit Kreide oder Kalkstein gemengt in Flammöfen unter Umrühren erhitzt, bis das Gemenge glühet und zusammenfrittet, ein Gemenge von Calciumfluorid und Natriumaluminat geworden ist. Noch heiss wird ihm das letztere in eisernen Kästen mit heissem Wasser entzogen, die geklärte Lösung aber in eigens construirten Absorptionencylindern mit hindurchstreichenden kohlendioxydreichen Feuerungsgasen behandelt, wobei das Kohlendioxyd aus dem Natriumaluminat unter Abscheidung eines compacten Aluminiumhydroxyds Natriumcarbonat bildet. Die Lösung des letzteren wird von ersterem getrennt, giebt beim Verdampfen zur Trockne eine hochgrädige calcinirte Soda, beim Verdampfen zur Krystallisation eine sehr reine krystallisirte Soda (Process S. 97).

Calcinirte Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , erscheint im Handel als weisses Pulver, das öfter klumpig zusammengeballt ist; sie hat 2·46 spec. Gew. (Karsten), schmeckt alkalisch, schmilzt bei mässiger Rothgluth, leichter als Kaliumcarbonat, verliert dabei etwas Kohlendioxyd, erwärmt sich beim Befeuchten mit Wasser, löst sich in 6 Th. Wasser von 15°, ist unlöslich in Weingeist; ihre wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Sie ist gewöhnlich mit

etwas Kochsalz, Glaubersalz, Aetznatron, nicht selten mit etwas Natriumsulfid und Eisenoxyd verunreinigt.

Krystallisirte Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10 \text{ H}_2\text{O}$ , bildet als Handelswaare durchsichtige, spitze, monokline Krystalle, die oft zu grossen Drusen und Stücken zusammen gewachsen sind, 1.463 spec. Gew. bei  $15^\circ$  haben (Buignet), alkalisch schmecken, bei  $34^\circ$  unter theilweiser Ausscheidung eines wasserärmeren Salzes,  $\text{Na}_2\text{CO}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$ , schmelzen; an der Luft, namentlich in warmer, zerfällt sie unter Wasserverlust zu weissem, pulverigen, wasserarmen Carbonat. In Wasser löst sie sich unter mässiger Abkühlung, beim Lösen von 40 Th. Sodapulver in 100 Th. Wasser von  $10.7^\circ$  sank die Temperatur des letzteren um  $1.6^\circ$  (Rüdorff). Reines krystallisiertes Natriumcarbonat enthält 37 Proc. Natriumcarbonat und 63 Proc. Krystallwasser; die Pharm. germ. verlangt in der rohen Soda 33 bis 35 Proc. Natriumcarbonat, aber sie wird, wenn sie sonst den Forderungen der Pharmakopoe hinsichtlich der Reinheit entspricht, mehr Carbonat enthalten (s. Prüfung).

b) Reines krystallisiertes kohlensaures Natron, *Natrum carbonicum purum* (Sal sodae depuratus). Lässt sich durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren einer guten Soda des Handels aus Wasser gewinnen, wobei deren fremde Bestandtheile in der Mutterlauge bleiben. Wenn man 4 Th. krystallisirte Soda in 3 Th. warmem Wasser löst und die warm filtrirte Lösung unter Umrühren erkalten lässt, so wird reine Soda als Krystallmehl gewonnen; es wird auf einem Trichter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, bis das Waschwasser nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat noch durch Bariumnitrat getrübt wird, dann das Salz an der Luft getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser sind aus dem Krystallmehl grosse Krystalle zu erhalten.

Um kleinere Mengen chemisch reines Salz zu erhalten kann man gepulvertes Natriumhydrocarbonat mit kaltem Wasser waschen, bis das Waschwasser sich gegen die oben genannten Reagentien indifferent zeigt, das Salz also von Natriumchlorid und -sulfat frei ist. Dann erhitzt man es nach dem Trocknen in einem blanken eisernen Kessel fast bis zum Glühen, löst das gebildete Carbonat in heissem Wasser und lässt die heiss filtrirte Lösung zur Krystallisation erkalten.

Reines Natriumcarbonat besitzt die oben angegebenen Eigenschaften der krystallisirten Soda. Es verliert bei  $12.5^\circ$  in trockner Luft 5 Mol. Krystallwasser, schmilzt bei  $34^\circ$  in seinem Krystallwasser, scheidet darüber hinaus erhitzt wasserärmeres Carbonat mit 2 Mol. Krystallwasser ab (J. Thomsen) und geht bei längerem Erhitzen auf  $75$  bis  $87^\circ$  ganz in ein Salz mit 1 Mol.

Krystallwasser über. Es ist dies dasselbe Carbonat, welches als Thermonatrit bekannt in Natronseen, an einigen Orten auch als Bodenauswitterungsproduct vorkommt, sich beim Verdampfen der Sodalösung ausscheidet (s. oben), nach Schindler auch aus einer über  $35^{\circ}$  krystallisirenden Sodalösung in vierseitigen, rhombischen Tafeln auskrystallisirt. Ein anderes Carbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus einer warm gesättigten Sodalösung beim Erkalten unter Luftabschluss in Rhomboëdern.

Diese und noch andere Hydrate des Natriumcarbonats sind in seiner wässrigen Lösung bei verschiedenen Temperaturen enthalten. Die Löslichkeit des Salzes mit 10 Mol. Krystallwasser in Wasser steigt mit der Temperatur bis  $34^{\circ}$ , erreicht hier ihr Maximum, sinkt dann, bleibt bis  $79^{\circ}$  fast constant und verringert sich von da an bis  $104^{\circ}$ , dem Siedpunkt einer gesättigten wässrigen Sodalösung. Wenn man daher eine bei  $34^{\circ}$  gesättigte Sodalösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein Theil ihres Carbonats als wasserärmeres Salz aus, kühlt man die Lösung wieder auf  $34^{\circ}$ , so löst es sich wieder auf. Das Salz mit 10 Mol. Wasser zerlegt sich also für sich und in Lösung über  $34^{\circ}$  in Wasser und wasserärmere Salze, welche letztere in heisseren Lösungen enthalten sind. Die Lösungen reagiren und schmecken stark alkalisch. Nach Mulder und Löwel kommen in gesättigten Lösungen auf 100 Th. Wasser

|                       | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : |          | $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ : |           |
|-----------------------|----------------------------|----------|--|-----------|
|                       | Mulder:                    | Löwel:   | Löwel:   |           |
| bei $0^{\circ}$ . . . | 7.1 Th.                    | 6.97 Th. | =  | 21.33 Th. |
| 10 $^{\circ}$ . . .   | 12.6 "                     | 12.06 "  | =  | 40.94 "   |
| 15 $^{\circ}$ . . .   | 16.5 "                     | 16.20 "  | =  | 63.20 "   |
| 20 $^{\circ}$ . . .   | 21.4 "                     | 21.71 "  | =  | 92.82 "   |
| 25 $^{\circ}$ . . .   | 28.0 "                     | 28.50 "  | =  | 149.13 "  |
| 30 $^{\circ}$ . . .   | 38.1 "                     | 37.24 "  | =  | 273.64 "  |
| 32.5 $^{\circ}$ . . . | 59.0 "                     | —        | —  | —         |
| 38 $^{\circ}$ . . .   | —                          | 51.67 "  | =  | 1142.17 " |
| 80 $^{\circ}$ . . .   | 46.1 "                     | —        | —  | —         |
| 90 $^{\circ}$ . . .   | 45.7 "                     | —        | —  | —         |
| 100 $^{\circ}$ . . .  | 45.4 "                     | —        | —  | —         |
| 104 $^{\circ}$ . . .  | —                          | 45.47 "  | =  | 539.63 "  |
| 105 $^{\circ}$ . . .  | 45.1 "                     | —        | —  | —         |

Natriumcarbonat giebt mit Wasser leicht übersättigte Lösungen, wie Glaubersalz (S. 107); wenn solche bei  $0^{\circ}$  krystallisiren, so scheiden sich Krystalle des Salzes mit 10 Mol. Wasser aus, krystallisiren sie aber schon bei etwa  $25^{\circ}$ , so krystallisirt ein Salz mit 7 Mol. Wasser.

Die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht wässriger Lösungen zu krystallisirtem und wasserfreiem Natriumcarbonat sind nach Schiff die folgenden:

| Spec. Gew. | Procente an<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10 $\text{H}_2\text{O}$ . | Procente an<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . | Spec. Gew. | Procente an<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10 $\text{H}_2\text{O}$ . | Procente an<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . |
|------------|---|---|------------|---|---|
| 1·0038     | 1   | 0·370                                     | 1·1035     | 26  | 9·635                                     |
| 1·0076     | 2   | 0·741                                     | 1·1076     | 27  | 10·005                                    |
| 1·0114     | 3   | 1·112                                     | 1·1117     | 28  | 10·376                                    |
| 1·0153     | 4   | 1·482                                     | 1·1158     | 29  | 10·746                                    |
| 1·0192     | 5   | 1·853                                     | 1·1200     | 30  | 11·118                                    |
| 1·0231     | 6   | 2·223                                     | 1·1242     | 31  | 11·488                                    |
| 1·0270     | 7   | 2·594                                     | 1·1284     | 32  | 11·859                                    |
| 1·0309     | 8   | 2·965                                     | 1·1326     | 33  | 12·230                                    |
| 1·0348     | 9   | 3·335                                     | 1·1368     | 34  | 12·600                                    |
| 1·0388     | 10  | 3·706                                     | 1·1410     | 35  | 12·971                                    |
| 1·0428     | 11  | 4·076                                     | 1·1452     | 36  | 13·341                                    |
| 1·0468     | 12  | 4·447                                     | 1·1494     | 37  | 13·712                                    |
| 1·0508     | 13  | 4·817                                     | 1·1536     | 38  | 14·082                                    |
| 1·0548     | 14  | 5·188                                     | 1·1578     | 39  | 14·453                                    |
| 1·0588     | 15  | 5·558                                     | 1·1620     | 40  | 14·824                                    |
| 1·0628     | 16  | 5·929                                     | 1·1662     | 41  | 15·195                                    |
| 1·0668     | 17  | 6·299                                     | 1·1704     | 42  | 15·566                                    |
| 1·0708     | 18  | 6·670                                     | 1·1746     | 43  | 15·936                                    |
| 1·0748     | 19  | 7·041                                     | 1·1788     | 44  | 16·307                                    |
| 1·0789     | 20  | 7·412                                     | 1·1838     | 45  | 16·677                                    |
| 1·0830     | 21  | 7·782                                     | 1·1873     | 46  | 17·048                                    |
| 1·0871     | 22  | 8·153                                     | 1·1916     | 47  | 17·418                                    |
| 1·0912     | 23  | 8·523                                     | 1·1959     | 48  | 17·789                                    |
| 1·0953     | 24  | 8·894                                     | 1·2002     | 49  | 18·159                                    |
| 1·0994     | 25  | 9·264                                     | 1·2045     | 50  | 18·530                                    |

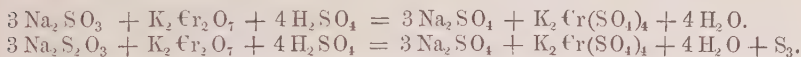
c) Getrocknete Soda, *Natrum carbonicum siccum* (Entwässertes Natriumcarbonat, *Natrum carbonicum dilapsum*). Entsteht beim Liegen des zerriebenen reinen krystallisirten Natriumcarbonats an einem mässig warmen Orte; es zerfällt zu einem weissen Pulver unter Verlust von etwa 50 Proc. Wasser, ist dann annähernd Natriumcarbonat mit 1 Mol. Wasser geworden, wird zur gleichmässigen Mischung durch ein Sieb gerieben und nach der Pharm. germ. stets dispensirt, wenn gepulvertes Natriumcarbonat, *Pulvis natri carbonici*, verlangt wird.

In seinem chemischen Verhalten gleicht das Natriumcarbonat dem Kaliumcarbonat sehr. Alle unorganischen und fast sämtliche organischen Säuren entwickeln daraus unter Bildung ihrer Natriumsalze Kohlendioxydgas. Chlor zersetzt es in Lösung in Chlorid und Hypochlorit, ähnlich wirken Brom und Jod; mit Schwefel schmilzt es bei  $275^\circ$ , also erst in höherer Temperatur als Kaliumcarbonat, zu Sulfid und Thiosulfat oder Sulfat zusammen, geschmolzen wird es durch Phosphor, unter Abscheidung von Kohle zersetzt (I. 698); mit Silicaten schmilzt es zu Natrium-silicat zusammen (I. 682), mit Kohle ist daraus Metall zu reduciren (S. 85).



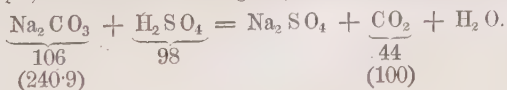
Zu erkennen ist Natriumcarbonat ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an der Kohlendioxydgasentwicklung beim Uebergiessen mit Säuren, ferner an den Reactionen für Natrium, welche seine mit Salzsäure neutralisirte wässrige Lösung giebt (S. 86). Quantitativ wird es aus der Menge des aus einer gewogenen Menge Salz mit Säuren entwickelten Kohlendioxyds bestimmt, wenn nicht andere Carbonate zugegen sind. 100 Th.  $\text{CO}_2 = 240.91$  Th.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , oder durch Ueberführung einer gewogenen Menge Salz in Natriumchlorid, in letzterem Falle auch neben Kaliumsalzen (S. 72): 100 Th.  $\text{NaCl} = 90.59$  Th.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

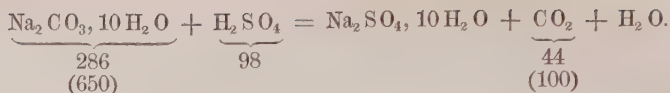
Zu prüfen ist Natriumcarbonat auf Verunreinigungen, deren gänzliche Abwesenheit weder in calcinirter, noch krystallisirter Soda des Handels zu verlangen ist; ein geringer Gehalt an Natriumhydroxyd, Sulfat und Chlorid macht sie auch zur Verwendung bei Darstellung vieler pharmaceutischer Präparate, wie Natronlauge, Metallcarbonate, Metalloxyde, einiger Natriumsalze nur selten unbrauchbar. Es darf aber keine Stoffe enthalten, die wie z. B. Sulfide und Thiosulfate, nicht ohne Nachtheil bei seiner Verwendung sein werden, die auch in der Handels soda nicht vorkommen dürfen. Die Prüfung muss sich erstrecken: Auf Wasser, das in calcinirtem Salz gar nicht, in krystallisirtem zu 63.1 Proc. vorkommt, dessen Menge gleich dem Gewichtsverlust ist, den es bei anfangs gelindem, später starkem Erhitzen bis zum schwachen Glühen erleidet; auf Natriumhydroxyd, Chloride, Sulfate, Sulfide, Hydrocarbonat, Calcium- und Magnesiumsalze wie Kaliumcarbonat (S. 71); auf Natriumsulfid und -thiosulfat: Sie veranlassen, dass die Lösung des Salzes mit überschüssiger Schwefelsäure und Kaliumbichromat gemischt beim Erwärmen grün gefärbt wird, weil die genannten Salze in Sulfate, das Bichromat aber in Chromalaun übergeführt werden:



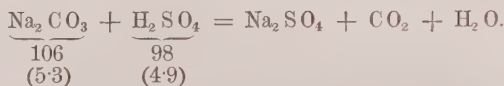
Auf Natriumthiosulfat speciell ist in der S. 112 angegebenen Weise zu prüfen; oder es wird die mit Essigsäure übersättigte Sodalösung mit Silbernitrat versetzt, sie scheidet dann weisses Silberthiosulfat ab, das nach einiger Zeit braunes Silbersulfid wird (S. 112). Sind gleichzeitig Chloride zugegen, so scheidet sich auch Silberchlorid aus, das sich aber in Ammoniak löst, während Silbersulfid ungelöst bleibt, und ist gleichzeitig Natriumsulfid vorhanden, so muss die Sodalösung zu seiner Ueberführung in Bleisulfid vor dem Zusatz von Silbernitrat erst mit Bleiweisspulver geschüttelt, dann filtrirt werden; auf Natriumsulfocyanat und Natriumferrocyanür: Die mit Salzsäure übersättigte Sodalösung wird mit Eisenchlorid vermischt bei Gegenwart des ersten Salzes sich durch entstehendes Eisenoxysulfocyanat blutroth, des letzteren sich durch ausscheidendes Berlinerblau intensiv blau färben ( $3\text{Na}_2\text{FeCy}_6 + 2\text{FeCl}_3 = 12\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)_3$ ); auf Silicate, Eisen, Thonerde wie Kaliumcarbonat (S. 72); auf Arsen, das mit arsenhaltiger Schwefelsäure in die Soda kommen soll: Die mit Salzsäure übersättigte Sodalösung darf erwärmt durch Wasserstoffsulfidgas kein gelbes Arsentrisulfid ausscheiden.

Die Bestimmung des Natriumcarbonats in Soda ist wie die des Kaliumcarbonats in Potasche auszuführen, S. 72. Es wird aus einer gewogenen Menge Soda Kohlendioxydgas entwickelt, aus seiner Menge die des Natriumcarbonats berechnet: 100 Th.  $\text{CO}_2 = 240.91$  Th.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , oder 650 Th.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$ , welcher Berechnung folgende Gleichungen zu Grunde liegen:





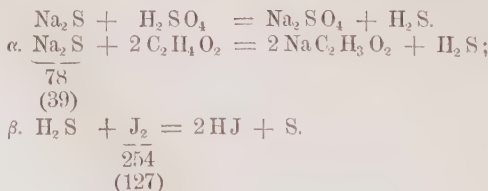
Zur maassanalytischen Bestimmung des Natriumcarbonats in Soda werden 26.5 g derselben mit Wasser zu 0.5 l gelöst, von der durch Absetzen geklärten Lösung 100 cbcm (5.3 g Soda) wie bei Potasche S. 73 angegeben mit Normalschwefelsäure titirt. Sind z. B. zur Lösung von 5.3 g Soda 100 cbcm Normalschwefelsäure (= 4.9 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hinterher noch 8.5 cbcm Normalnatronlösung gesetzt, so sind  $100 - 8.5 = 91.5$  cbcm Normalschwefelsäure durch Natriumcarbonat gesättigt; sie entsprechen aber  $91.5 \times 0.053 = 4.8495$  g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , und da diese in 5.3 g Soda waren, so enthält sie, entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Normalschwefelsäure, 91.5 Proc. Natriumcarbonat nach der Gleichung  $5.3 : 4.8495 = 100 : 91.5$ . Es berechnet sich das nach der Gleichung:



Leicht ist aus der gefundenen Menge von wasserfreiem Natriumcarbonat die des wasserhaltigen krystallisirten Salzes,  $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$  zu berechnen: 100 Th.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 269.8$  Th.  $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ .

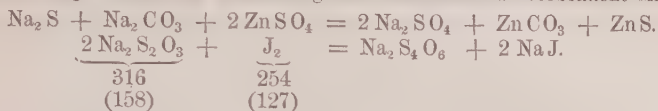
Enthält eine Soda Natriumhydroxyd oder Calciumcarbonat, so wird sie wie Potasche bei Anwesenheit von Kaliumhydroxyd oder Calciumcarbonat quantitativ auf Natriumcarbonat geprüft (S. 73).

Enthält eine Soda Natriumsulfid, das durch Säuren unter Wasserstoffsulfidentwicklung zersetzt wird, bei maassanalytischer Bestimmung ihres Carbonats durch Normalschwefelsäure den Carbonatgehalt zu hoch ausfallen lassen wird, so muss es vor der Bestimmung wie das Sulfid einer Potasche in Sulfat übergeführt (S. 73), oder hinterher bestimmt werden: Es werden noch einmal 100 cbcm der Sodalösung (5.3 g Soda) mit Essigsäure schwach angesäuert, mit etwas Stärkmehlkleister versetzt und dazu so lange aus einer Burette  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung (S. 60) getropft, bis die Mischung durch entstandenes Jodstärkmehl blau gefärbt erscheint. 1 cbcm der verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung = 0.0039 g  $\text{Na}_2\text{S}$ , wonach die ganze Menge Natriumsulfid in der Soda zu berechnen ist. Wird der zehnte Theil der verbrauchten cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung von den verbrauchten cbcm Normalschwefelsäure abgezogen, so bleiben die cbcm der letzteren übrig, welche durch Natriumcarbonat gesättigt wurden:



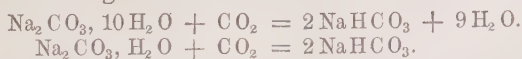
Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumthiosulfat würde aber auch zu dessen Zersetzung Jod verbraucht, so dass nach der verbrauchten Jodlösung berechnet der Gehalt an Natriumsulfid zu hoch ausfallen muss. In diesem Falle wird zu 100 cbcm Sodalösung (5.3 g Soda) erst etwas Zinksulfat gesetzt, damit alles Natriumsulfid in unlösliches Zinksulfid umgewandelt wird; dann wird filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, etwas Stärkmehl-

kleister und so viel  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung hinzugefügt, bis die Mischung bleibend blau erscheint. 1 cbcm der verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung = 0.0158 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , = 0.0248 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ , wonach die ganze Menge Natriumthiosulfat in der Soda zu berechnen ist. Die hierzu verbrauchten cbcm Jodlösung werden von den vorhin verbrauchten abgezogen, es bleiben die cbcm der letzteren übrig, welche zur Zersetzung des Natriumsulfids verbraucht sind:



In der Industrie und Technik findet Natriumcarbonat die ausgedehnteste Verwendung, es wird Soda überall weit häufiger als die theurere und weniger leicht rein zu erhaltende Potasche genommen, wenn es überhaupt nur auf Verwendung eines Alkalicarbonats ankommt. Sie wird zur Fabrikation von harten Seifen, Glas, Wasserglas, sehr vielen anderen Natriumsalzen, von Natronlauge und Actznatron (Seifenstein) gebraucht, bei der Darstellung vieler chemischer und pharmaceutisch-chemischer Präparate benutzt und dient in der analytischen Chemie häufiger als Potasche zur Bildung und Zersetzung von Verbindungen; als Waschmittel, als Präservativ gegen Bildung von Kesselstein u. s. w. wird sie angewandt.

Natriumhydrocarbonat,  $\text{NaHCO}_3$ , =  $\text{ONa.OH.CO}_2$ , das saure Salz der Kohlensäure, ist zuerst 1801 von V. Rose bei der Einwirkung von Kohlendioxydgas auf wässrige Soda-lösung bei niederer Temperatur, später von Schäffer in gleicher Weise aus krystallisirter, von Kreuzburg aus verwitterter, trockner Soda dargestellt. Berzelius empfahl ein Gemenge von 1 Th. krystallisirter und 3 Th. getrockneter Soda mit Kohlendioxyd zu behandeln, Duflos und Artus wiesen darauf hin, dass mit Kohlenpulver gemischte Soda leichter Kohlendioxyd aufnehme, als Soda allein. Ganz wasserfreie Soda nimmt trocknes Kohlendioxydgas nicht auf, nur bei Gegenwart von Wasser entsteht Hydrocarbonat; es entsteht aus allen Hydraten des Carbonats, und wenn sie mehr als 1 Mol. Krystallwasser enthalten unter Ausscheidung von Wasser:



Ausser durch directe Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumcarbonat entsteht Hydrocarbonat auch durch Zersetzung von Kochsalz mit Ammoniumhydrocarbonat, beim Einwirken von Ammoniak und Kohlendioxyd auf Kochsalzlösung (S. 138), ferner durch Zersetzung von Natriumsulfat mit Ammoniumcarbonat bei 18- bis 24stündigem Rühren ihrer gemischten Lösungen (Bower):

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{ONH}_4)_2\text{OH.NH}_2(\text{CO})_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3.$$

Uebrigens kommt es in einigen kohlenensäurereichen Mineralwässern vor, so im Wasser von Vichy (Sources des Célestines) 0·51 Proc., Salzbrunn (Obersalzbrunnen) 0·242 Proc., Ems (Victoria-Felsenquelle) 0·202 Proc., (Krähnen und Kessel) 0·196 bis 0·198 Proc., Marienbad (Kreuzbrunnen) 0·166 Proc., Geilnau 0·106 Proc., Wildungen (Georg-Victoriaquelle) 0·006 Proc. In der Pharm. germ. ist Natriumhydrocarbonat als

Natrum bicarbonicum, saures oder doppelt kohlen-saures Natron aufgenommen. Es wird fabrikmässig dargestellt. Man sucht möglichst billiges Kohlendioxyd zu verwenden, benutzt daher an einigen Orten das Gas, welches sich aus Quellen und Erdspalten entwickelt, oder als Nebenproduct beim Kalkbrennen, bei der weinigen Gährung auftritt. Wo solches nicht zu Gebote steht, entwickelt man es aus Kalkstein, Marmor, auch Magnesit und Dolomit (I. 723) mit Salzsäure, lässt es vorher zur Reinigung durch Wasser gehen, dann auf gross krystallisirte Soda in Blöcken von 25 bis 30 Kg einwirken, welche auf eisernen oder hölzernen Hürden in luftdicht schliessenden Bleikammern ausgebreitet liegen. Das Kohlendioxyd wird unten in die Kammern eingeleitet, bis es von der Soda nicht mehr aufgenommen wird, bis kein Wasser mehr frei wird, das als Sodalösung aus den Kammern abläuft, auch die wässrige Lösung einer Probe des Salzes durch Quecksilberchlorid nicht rothbraun, sondern weiss gefällt wird. Dann wird das Kohlendioxyd in eine zweite Kammer zu neuer Soda geleitet, aus der ersten das feuchte Hydrocarbonat herausgenommen und in nicht über 40° warmen Räumen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre getrocknet.

Gerade weil bei der Behandlung krystallisirter Soda mit Kohlendioxyd das abfliessende Krystallwasser ausser Carbonat auch fremde Salze der Soda auflöst und fortführt, ist es nicht nöthig, ganz reine Soda zur Fabrikation von Hydrocarbonat zu verwenden. Dies ist dann aber geboten, wenn ein Gemenge von krystallisirter und getrockneter Soda (1 : 3) genommen wird, weil daraus beim Einwirken des Kohlendioxyds kein Wasser abfließt, mithin fremde Salze dem Präparat beigemengt bleiben würden, die ihm erst hinterher durch Waschen mit Wasser entzogen werden müssten.

Das im Handel vorkommende Natriumhydrocarbonat ist häufig nicht frei von Carbonat. Da dies leichter als Hydrocarbonat in Wasser löslich ist, so lässt es sich daraus entfernen, wenn man das gepulverte Salz so lange mit kaltem Wasser wäscht, bis das Waschwasser mit Quecksilberchlorid nicht mehr gelbbraun, sondern gleich anfangs weiss gefällt wird. Oder man breitet das gepulverte, mit Wasser angefeuchtete Salz auf flache



Porcellanteller aus, stellt diese über und neben einander in ein leicht zu construierendes hölzernes Gestell, stürzt über das Ganze eine grosse Blechglocke, z. B. eine Kräutertrommel ohne Boden, sperrt sie unten mit Wasser ab und leitet nun mit Salzsäure aus Marmor-entwickeltes, gewaschenes Kohlendioxydgas oben in die Glocke hinein, bis es nicht mehr absorbiert wird, durch das Sperrwasser entweicht. Das so mit Kohlendioxyd behandelte Salz wird dann bei niedriger Temperatur getrocknet.

Natriumhydrocarbonat ist ein weisses Pulver, oder bildet weisse, undurchsichtige Krystallmassen, an denen zuweilen monokline Tafeln zu erkennen sind. Es hat 2.22 spec. Gew. bei 16°, ist geruchlos, schmeckt schwach alkalisch, ist in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig, geht aber in gewöhnlicher Luft, namentlich wenn es gepulvert ausgebreitet liegt, langsam unter Kohlensäureverlust in Natriumsesquicarbonat,  $\text{Na}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3$ , über. Beim Erhitzen verliert es Kohlendioxyd und Wasser, bei 100° im Luftstrome 36.9 Proc., ist dann in Carbonat verwandelt; feucht oder in Lösung erfolgt diese Umwandlung schon bei 70° und noch niedriger Temperatur. Es löst sich in Wasser, die Lösung reagiert schwach alkalisch, verändert jedoch Curcumapapier nicht, in Weingeist ist es unlöslich. 100 Th. Wasser lösen nach Dibbitts:

|          |                |           |                 |
|----------|----------------|-----------|-----------------|
| bei 0° = | 6.90 Th. Salz. | bei 35° = | 11.90 Th. Salz. |
| 5° =     | 7.45 " "       | 40° =     | 12.70 " "       |
| 10° =    | 8.15 " "       | 45° =     | 13.55 " "       |
| 15° =    | 8.85 " "       | 50° =     | 14.45 " "       |
| 20° =    | 9.60 " "       | 55° =     | 15.40 " "       |
| 25° =    | 10.35 " "      | 60° =     | 16.40 " "       |
| 30° =    | 11.10 " "      |           |                 |

Zu erkennen ist Natriumhydrocarbonat an seinen physikalischen Eigenschaften, sonst wie Natriumcarbonat. Von diesem unterscheidet es sich durch die Kohlendioxydentwicklung beim Erhitzen für sich oder seiner Lösung, sowie durch verschiedenes Verhalten gegen Magnesiumsulfat und Quecksilberchlorid: Magnesiumsulfat fällt Hydrocarbonatlösung nicht, Carbonatlösung sogleich. Quecksilberchlorid erzeugt in Hydrocarbonatlösung, wenn beide Salze zu gleichen Molekülen zusammenkommen (100 : 31), einen hochrothen Niederschlag von krystallinischem Quecksilberoxychlorid, der in Natriumchlorid löslich ist; zugleich entsteht ein weisser, in Wasser und Hydrocarbonatlösung etwas löslicher Niederschlag (Natriumquecksilberoxydcarbonat?), der bei überwiegendem Natriumhydrocarbonat hauptsächlich, zugleich bei starker Verdünnung der Lösungen ausschliesslich sich bildet, oder wegen seiner Löslichkeit auch gar nicht entsteht. Dagegen wird aus Carbonatlösung durch Quecksilberchlorid bei gleichen Molekülen beider Salze sofort ein braunrothes, pulveriges Gemisch von Oxychlorid und Oxyd gefällt. bei überwiegendem Hydrocarbonat zeigt sich eine röthliche Trübung oder ein rother Niederschlag doch bald (Biltz). Die quantitative Bestimmung wird wie die des Kaliumhydrocarbonats ausgeführt (S. 76), oder wie die des Natriumcarbonats, in welches das Salz durch Erhitzen umgewandelt worden ist: 100 Th.  $\text{CO}_2$  = 190.9 Th., 1 cbcm Normalschwefelsäure = 0.084 g  $\text{NaHCO}_3$ .

Zu prüfen ist Natriumhydrocarbonat wie das Natriumcarbonat (S. 143) auf die meisten Verunreinigungen, welche in der Soda vorkommen können, namentlich auf Chloride, Sulfate, Eisen, Thonerde, Silicate. Seine Reinheit ergibt sich aus der Menge des daraus zu entwickelnden Kohlendioxydgases, von dem ganz reines Hydrocarbonat = 52·38 Proc. geben muss. Da aber das übrigens zu pharmaceutischen Zwecken immerhin brauchbare Hydrocarbonat des Handels meistens nicht unter 3 Proc. Carbonat enthält, so wird die daraus entwickelte Menge Kohlendioxyd etwas geringer ausfallen. Bei seiner Prüfung auf Wasser darf es nicht erhitzt werden, weil es dabei neben Wasser auch Kohlendioxyd verlieren würde, sondern muss zerrieben einige Zeit unter einer Glocke neben Schwefelsäure stehen, um dann aus dem Gewichtsverlust die Menge des Wassers berechnen zu können. Specieell ist es zu prüfen: Auf Ammoniumcarbonat: Dies veranlasst beim Uebergiessen des Salzes mit Natronlauge eine Entwicklung von Ammoniakgas (I. 446); auf Natriumcarbonat: Bei seiner Anwesenheit reagirt die wässrige Lösung des Salzes stärker alkalisch als sonst, es löst sich das Salz in weniger als 11·3 Th. Wasser von 15°, es hinterlässt beim Erhitzen mehr als 63·1 Proc. Carbonat: 0·369 Proc. Glührückstand mehr = 1 Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ferner giebt 1 g von Carbonat enthaltendem Salz bei der Zersetzung mit Schwefelsäure weniger als 0·5238 g  $\text{CO}_2$ , es braucht mehr als 11·9 cbcm Normalschwefelsäure zu der Zersetzung: 0·001087 g  $\text{CO}_2$  weniger, oder 0·0696 cbcm Normalschwefelsäure mehr = 1 Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Doch nur bei Abwesenheit von Wasser und anderen Salzen ist in dieser Weise ein Carbonatgehalt des Salzes zu erkennen. Einfacher ist die Prüfung des Salzes auf Carbonat mittelst Quecksilberchlorids, dessen Verhalten zu Hydrocarbonat oben angegeben ist. Es werden 5 g wässrige Quecksilberchloridlösung (1:20) mit einer ohne heftiges Schütteln darzustellenden Lösung von 2 g des zu prüfenden Hydrocarbonats in 30 Th. kaltem Wasser rasch gemischt: Zeigt die Mischung sogleich oder innerhalb 3 Minuten röthlich braune Trübung oder einen röthlichen Absatz, so enthält das Salz über 4 Proc. Carbonat, erscheint die Mischung innerhalb 3 Minuten nur weisslich opalisirend, so enthält das Salz nicht über 4 Proc. Carbonat; trübt sich die Mischung eher, so ist der Carbonatgehalt grösser, tritt auf Zusatz von mehr Quecksilberchloridlösung innerhalb 3 Minuten doch nur ein weissliches Opalisiren ein, so ist der Carbonatgehalt verhältnissmässig geringer, z. B. bei 6 g Quecksilberchloridlösung, wie es Pharm. germ. anzuwenden verlangt, beträgt er höchstens 3 Proc., bei 6·5 cbcm = 2 Proc., bei 7 cbcm = 1 Proc., bei 7·5 cbcm = 0·16 Proc. Doch geben diese Prüfungen nur bei Abwesenheit von Chlorid genaue Resultate, weil Quecksilberoxychloride, die in Carbonatlösung entstehenden rothen Niederschläge, in Natriumchloridlösung löslich sind (Biltz).

Oberflächlich ist Natriumhydrocarbonat auf Carbonat zu prüfen, wenn man 3 g gepulvertes Salz in einem Reagensglase mit 15 bis 20 cbcm Wasser anschüttelt, nach dem Absetzen 10 Tropfen kalt gesättigte wässrige Quecksilberchloridlösung zusetzt und die Mischung durch gelinde Bewegung bewirkt. Blosser weissliche Opalisirung zeigt im Salz unter 3 Proc. Carbonat an, baldige aber geringe Röthung 3 bis 3·5 Proc., starke Röthung oder gar sofortige bräunlichrothe Färbung über 4 Proc. (Biltz).

Eine andere Prüfung des Hydrocarbonats auf Carbonat beruht auf Umwandlung von fein präparirtem Quecksilberchlorür (Calomel) in concentrirter Carbonatlösung in schwarzes Quecksilberoxydul, während es in Hydrocarbonatlösung unverändert bleibt. Wenn ungefähr 0·5 g fein präparirtes Quecksilberchlorür mit 1 g Hydrocarbonat und 1 bis 1·5 g Wasser in einem Reagensglase eine Minute lang gut durchgeschüttelt ist, so wird das Chlorür noch nach 24 Stunden weiss sein, wenn das Hydrocarbonat frei von Carbonat ist; es wird aber schon bei 0·25 Proc. Carbonat nach etwa 20 Minuten schwach grauen

Anflug zeigen, bei 0·5 Proc. in etwa 10 Minuten grau erscheinen, bei 1 Proc. nach wenigen Minuten bereits weisslichgrau sein und allmählig intensiver grau werden (Hager).

Natriumhydrocarbonat dient als Medicament bei Verdauungsbeschwerden, namentlich gegen Magensäure, wird mit Weinsäure gemischt, oder doch gemeinschaftlich mit ihr in dem Brausepulver, Pulvis aërophorus, dispensirt (s. Weinsäure). Ein mit Kochsalz und Glaubersalz verunreinigtes Natriumhydrocarbonat ist unter dem Namen Bullrich'sches Salz Volksheilmittel. Natriumhydrocarbonat ist in den Emser-, Vichy-, Soda-Pastillen, die früher durch Mischen der beim Verdunsten der betreffenden Mineralwässer bleibenden Salze mit Zucker, Gummi, Pfeffermünzöl und anderem Aroma und Formen zu Pastillen hergestellt wurden, jetzt in gleicher Weise direct aus in den Wässern vorkommenden Salzen gefertigt werden. Es dient ferner zur Entwicklung von Kohlendioxyd für Darstellung moussirender Getränke, zum Neutralisiren von Säuren in Speisen, als Backpulver, zur Kaffeebereitung, es wird in der analytischen Chemie als Reagens, in der Technik zum Versilbern und Verplatiniren, zum Entschälen von Wolle und Seide gebraucht. Die umfangreiche Verwendung des Salzes ist darnach zu ermessen, dass nach Squill jährlich 10·5 Mill. Kg allein in die Vereinigten Staaten Nordamerikas eingeführt werden.

Natrium und Schwefel. Beide bilden mit einander Verbindungen, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr den entsprechenden Kaliumverbindungen gleichen (S. 77), auch in analoger Weise aus den entsprechenden Natriumverbindungen entstehen. Keine dieser Verbindungen wird in der Pharmacie gebraucht, am besten bekannt sind:

Natriumsulfid (Natriumsulfuret),  $\text{Na}_2\text{S}$ . Ist wie Kaliumsulfid aus den entsprechenden Natriumverbindungen darzustellen, bildet sich ausserdem bei raschem Ueberleiten von Wasserstoffsulfidgas über geschmolzenes Kochsalz neben Wasserstoffchlorid ( $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl}$ ) (Kinzgett), wird für technische Verwendung durch Erhitzen von 5 Th. Natriumsulfat, 2 Th. Holzkohle, 3 Th. Steinkohle und 15 Th. Schwerspath (Bariumsulfat), Auslaugen der zusammengesinterten Masse mit Wasser und Verdunsten des durch Natriumsulfat von etwas Bariumsulfid befreiten Auszuges zur Krystallisation oder zur Trockne erhalten. Das Bariumsulfat, welches grösstentheils unzersetzt bleibt und zu neuen Zersetzungen wieder zu verwenden ist, dient nur dazu, um ein Schmelzen der Mischung zu verhindern, wodurch das Auslaugen mit Wasser erschwert sein würde (Jean).

Natriumsulfid bildet eine röthliche Masse, die bitter alkalisch-

schweflig schmeckt, in Wasser und Weingeist unter Erwärmen löslich ist; aus seiner farblosen wässrigen Lösung krystallisirt es in grossen, durchsichtigen, schwach röthlichen Krystallen des tetragonalen Systems (Rammelsberg), deren Zusammensetzung die Formel  $\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$  ausdrückt. Dagegen scheidet sich ein Natriumsulfid aus Natronlauge von 1.37 spec. Gew. beim Einwirken von Wasserstoffsulfidgas in nadelförmigen, farblosen, glänzenden Krystallen des rhombischen Systems aus, welche der Formel  $\text{Na}_2\text{S}, 3\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt sind (Finger).

Einige Mineralquellen der Pyrenäen enthalten eine geringe Menge dieses Sulfids (Filhol). Oefter dient Natriumsulfid zum Enthaaren der Felle in den Gerbereien.

Natriumhydrosulfid (Natriumsulphydrat),  $\text{NaSH}$ . Die aus seiner wässrigen, durch Sättigen einer mässig concentrirten Natronlauge mit Wasserstoffsulfid erhaltenen Lösung nach dem Concentriren ausscheidenden Krystalle sind farblos, zerfliesslich, auch in Weingeist löslich.

Natriumtetrasulfid,  $\text{Na}_2\text{S}_4$ . Beim Sättigen einer siedenden Natriumsulfidlösung mit Schwefel, Verdampfen der Lösung im Vacuum und Mischen des syrupdicken Rückstandes mit absolutem Weingeist scheidet sich eine Verbindung,  $\text{Na}_2\text{S}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ , in hellgelben, glänzenden, zu Warzen vereinigten Krystallblättchen ab, die sehr hygroskopisch ist, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich ist, bei  $25^\circ$  zu einer rothen, dicken Flüssigkeit schmilzt, bei 100 bis  $120^\circ$  unter Wasserabgabe in ein anderes Hydrat,  $\text{Na}_2\text{S}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , sich verwandelt, bei weiterem Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Wasserstoffsulfid sich zersetzt (Schöne).

Beim Zusammenschmelzen von Natriumcarbonat mit Schwefel entsteht unter Kohlendioxydentwicklung eine braune, zerfliessliche, in Wasser lösliche Natronschwefelleber, die neben Natriumpolysulfiden auch Natriumthiosulfat enthält, jedoch in der Medicin nicht wie die Kalischwefelleber (S. 81) verwendet wird.

## Lithium. Lithium.

### Li. 7.

Zu dem Kali und Natron kam im Jahre 1817 ein drittes Alkali, welches Arfvedson in Stockholm aus dem Petalit und aus mehreren Silicaten der schwedischen Eisengrube Utö darstellte. Berzelius nannte es Lithion ( $\lambda\theta\eta\omicron\varsigma$ , Stein), da es,



verschieden von den beiden anderen Alkalien, aus dem Mineralreich stammte. Allein weder Arfvedson noch Gmelin gelang die elektrolytische Zersetzung desselben, seine Zerlegung in Sauerstoff und Metall; selbst Davy konnte von letzterem durch Elektrolyse nur so wenig erhalten, dass er dessen Eigenschaften nicht festzustellen vermochte. Vergeblich bemühte sich Kralovanszki, das Lithion in Glühhitze durch Kohle, Eisen oder Kalium zu reduciren, erst Bunsen und Matthiessen gelang es 1855, das Metall Lithium in grösserer Menge darzustellen und seine Eigenschaften zu ermitteln, als sie geschmolzenes Lithiumchlorid durch den galvanischen Strom zerlegten.

Lithium bietet insofern pharmaceutisches Interesse, als eins seiner Salze medicinische Verwendung findet. Bis 1859 kannte man nur wenige selten vorkommende lithiumhaltige Mineralien: Triphylin,  $\dot{R}_3 \ddot{R}_3 (PO_4)_3$  ( $\dot{R} = Na, Li$ ;  $\ddot{R} = Fe, Mn, Ca$ ); Amblygonit,  $3 \dot{R} Fl, 2 Al (PO_4)_2$  ( $\dot{R} = Li, Na$ ); Petalit,  $\dot{R}_6 Al_4 Si_{30} O_{75}$  ( $\dot{R} = Na, Li$ ); Spodumen,  $\dot{R}_6 Al_4 Si_{15} O_{45}$  ( $\dot{R} = Li, Na$ ); Lepidolith oder Lithionglimmer,  $\dot{R}_6 Al_4 Si_{12} O_{39}$  ( $\dot{R} = H, Na, Li$ ). Seit 1859 aber, als Kirchhoff und Bunsen selbst die kleinsten Mengen Lithium durch Spectralbeobachtungen erkennen lehrten, ist es in äusserst geringer Menge in mehreren anderen Mineralien, in vielen Gesteinen wie Feldspath, Kalkstein, im Muschelkalk, Kryolith, in fast allen Soolen und Mineralwässern aufgefunden worden. In den Quellen von Carlsbad, Marienbad, Franzensbrunn hatte es Berzelius schon 1822 entdeckt, in sehr vielen anderen wurde es später spectralanalytisch nachgewiesen, in einigen seine Menge bestimmt: Im Wasser der Murquelle in Baden-Baden sind 0.0295, in dem von Wheal-Clifford, einer Kupfermine bei Redruth in Cornwall nach W. A. Miller 0.0372 Proc. Lithiumchlorid, im Mineralwasser von Birresbronn in der Eifel sind über 0.03 Proc. Lithiumcarbonat. Auch im Meerwasser sind Spuren von Lithium nachzuweisen, in den Borsäure-Fumarolen Toscanas (I. 661) kommt es vor; natürlich ist es auch in den Verwitterungsproducten der meisten Gesteine, also im Boden, wenn auch nur in verschwindend kleinen Mengen. Dem Boden entnehmen es wildwachsende und angebaute Pflanzen, namentlich die Getreidearten, Tabak, Wein, Raps, Runkelrüben; sie hinterlassen beim Verbrennen eine lithiumhaltige Asche, durch sie gelangen geringe Mengen Lithium in den thierischen Organismus, es ist ein fast nie fehlender sehr geringer Bestandtheil der Milch, des Blutes und Fleisches. Bunsen

hat auch in einigen Meteoriten Lithium nachgewiesen, Lockyer hat es in der Sonne aufgefunden.

Lithium lässt sich nicht wie Kalium und Natrium aus dem Carbonat mit Kohle, oder aus dem Hydroxyd mittelst Eisens darstellen, weil es zu schwer flüchtig ist, nur in stärkster Rothgluth im Wasserstoffgasstrome verdampft (Troost). Zu seiner Darstellung wird stets reines Lithiumchlorid verwendet, durch den galvanischen Strom zerlegt. Es wird in einem Porcellantiegel geschmolzen, die Polenden einer aus 4 bis 6 Bunsenschen Elementen bestehenden Batterie werden hineingetaucht, von denen der + Pol in einer Gaskohlenspitze, der — Pol in einem stricknadeldicken Eisendraht endigt. Das beim Durchgang des Stromes durch das geschmolzene Chlorid am Eisendraht sich abscheidende silberweisse geschmolzene Lithium wird zuweilen mit einem flachen Löffelchen abgenommen, sogleich unter Steinöl gebracht, hier vor Luft geschützt nach dem Erkalten mit einem Messer vom Löffel abgeschabt und unter Steinöl weiter aufbewahrt (Bunsen und Matthiessen). Zu empfehlen ist es, das Lithiumchlorid in einem bedeckten eisernen Tiegel zu schmelzen, in dessen Deckel sich zwei Oeffnungen befinden. Durch die eine geht der — Pol in das geschmolzene Chlorid, in der anderen steckt ein etwa bis zur Mitte des Tiegels hinabreichendes Blechrohr, in dem wieder ein Porcellanrohr steckt, welches den durch das Porcellanrohr gehenden, in das schmelzende Chlorid eintauchenden + Pol umschliesst. Durch diese Anordnung wird vermieden, dass das am + Pol frei werdende Chlorgas einen Theil des schmelzenden Chlorids mechanisch fortscleudert. Das am — Pol sich abscheidende Lithium braucht erst nach etwa einer Stunde gesammelt zu werden, und wird dann unter Steinöl geschmolzen (Troost).

Lithium ist ein silberweisses Metall, ist sehr zähe, lässt sich in Folge dessen zu Draht ausziehen, ist viel härter als Kalium und Natrium, bei seinem geringen spec. Gew. 0.5936 (Bunsen und Matthiessen) der leichteste feste Körper, schmilzt bei 180°, verdampft selbst in Rothglühhitze nicht, nur bei lebhafter Rothgluth im Wasserstoffstrome. Es bleibt in trockener Luft, auch in trockenem Sauerstoff selbst beim Schmelzen unverändert, oxydirt sich aber in feuchter Luft allmählig und wird oberflächlich matt. Es zersetzt Wasser ohne zu schmelzen und ohne sich zu entzünden.

Zu erkennen ist Lithium an seinen physikalischen Eigenschaften, in seinen Verbindungen an der dunkelcarminrothen Färbung, welche sie beim Hineinhalten in eine nicht leuchtende Flamme dieser ertheilen. Diese Färbung tritt auch bei Gegenwart von Kaliumverbindungen auf, ändert sich durch Natriumverbindungen in orange, erscheint aber auch dann roth beim Hindurchsehen durch

blaues Kobaltglas; die rothe Flammenfärbung ist selbst bei Spuren von Lithium, z. B. in Silicaten, noch bemerkbar, wenn sie vorher mit einem, an und für sich eine Flamme wenig färbenden Gemenge von 1 Th. Flussspath und 2 Th. krystallisirtem Gyps zusammengeschmolzen sind (St. D. Poole). Im Spectrum einer durch Lithiumverbindungen roth gefärbten Flamme tritt eine scharf begrenzte glänzende rothe Linie  $\alpha$  und eine ebenso scharf begrenzte gelbe Linie  $\beta$  auf, ausserdem nicht für gewöhnlich, sondern nur im Spectrum der sehr heissen Wasserstofflamme oder im Funkenspectrum, eine blaue Linie, die einer im Spectrum der Strontiumlamme vorkommenden gleichen Linie sehr nahe liegt (I. Spectraltafel 6). An den beiden ersten Linien  $\alpha$  und  $\beta$  ist die Anwesenheit sehr geringer Mengen Lithium zu erkennen.

In Lösungen der Lithiumverbindungen erzeugt Natriumphosphat, wenn sie nicht zu verdünnt sind, bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, beim Sieden der Mischung sogleich einen weissen, schweren, körnig-krystallinischen Niederschlag von Lithiumphosphat, welcher in Wasser nicht unlöslich, in Ammoniak schwer, in Ammoniumsallzölösung leicht löslich ist ( $3 \text{ LiCl} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Li}_3\text{PO}_4 + 2 \text{ NaCl} + \text{HCl}$ ); Natriumcarbonat fällt ebenfalls aus nicht zu verdünnten Lösungen weisses, körnig-krystallinisches Lithiumcarbonat, Kieselfluorwasserstoff durchscheinendes, oft erst auf Weingeistzusatz sichtbares Lithiumsilicofluorid ( $2 \text{ LiCl} + \text{H}_2\text{SiF}_6 = \text{Li}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{ HCl}$ ). Da Lithiumhydratrartrat leicht in Wasser, Lithiumplatinchlorid auch in Weingeist und Aether löslich sind, so werden Lithiumsalzlösungen zum Unterschiede von Kaliumsalzlösungen weder durch Weinsäure noch durch Platinchlorid gefällt.

Zur quantitativen Bestimmung des Lithiums wird es bei Abwesenheit anderer Basen in Sulfat übergeführt, dieses geglüht und gewogen; es braucht das beim Befechten des Salzes mit überschüssiger Schwefelsäure entstehende Lithiumsulfat gar nicht, wie das Sulfat bei Kaliumbestimmungen (S. 11), mit Ammoniumcarbonat behandelt zu werden, da es schon beim Glühen allein neutrales Sulfat wird: 100 Th.  $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 12.72$  Th. Li. Bei Gegenwart anderer Alkalien aber führt man es in Lithiumphosphat über, verdampft die Lösung mit einer genügenden Menge Natriumphosphat und soviel verdünnter Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit soviel Wasser, dass die löslichen Salze bei gelindem Erwärmen gelöst werden, fügt zur Mischung ein gleiches Volumen Ammoniaklösung, digerirt in gelinder Wärme, filtrirt nach 12 Stunden das Ganze durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Ammoniaklösung aus und trocknet ihn bei 100°. Filtrat und erstes Waschwasser werden abgedampft und der Rückstand auf gleiche Weise behandelt, das hierbei etwa noch erhaltene Phosphat ist der ersten Hauptmenge zuzuzählen (Mayer): 100 Th.  $\text{Li}_3\text{PO}_4 = 18.1$  Th. Li.

Verbindungen des Lithiums. In der Luft entzündet sich das Metall erst weit über seinen Schmelzpunkt, verbrennt dann ruhig mit intensivem weissen Licht; ebenso verbrennt es schon ohne Erwärmung im Chlor, Brom- und Joddampf, auch im Kohlendioxydgas beim Erhitzen. Als Salz löst es sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, nur wenig in kalter concentrirter Schwefelsäure, aber sogleich unter Schmelzen und Entzündung in concentrirter Salpetersäure (Bunsen und Matthiessen). Dagegen geht es unter den Bedingungen wie Kalium und Natrium keine Verbindung mit Wasserstoff ein (Troost und Hautefeuille).

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor ist je eine Verbindung des Lithiums bekannt, von denen das

Lithiumchlorid,  $\text{LiCl}$ , als Ausgangsverbindung für die Gewinnung anderer Lithiumverbindungen zu berücksichtigen ist. Es bildet sich direct aus seinen Elementen, ferner beim Lösen des Lithiumhydroxyds und Lithiumcarbonats in Salzsäure, wird gewöhnlich aber aus Lepidolith oder Triphylin dargestellt. Fein gemahlener und gesiebter Lepidolith wird in gemauerten Bassins mit concentrirter Schwefelsäure zu dünnem Brei angerührt, unter öfterem Umrühren digerirt, bis die Masse klumpig geworden ist. Dann wird sie in einem Flammofen calcinirt, darnach mit Wasser ausgezogen, wobei Kieselsäure ungelöst bleibt, Sulfate des Aluminiums, Natriums und Lithiums gelöst werden. Zu diesem Auszuge wird genügend Kaliumsulfat gesetzt, damit sich Kalialaun bilden und beim Verdunsten der Lösung als Krystallmehl ausscheiden kann. Die noch gelöst gebliebene kleine Menge Aluminiumsulfat wird durch Kalkmilch zersetzt, die vom gefällten Aluminiumhydroxyd, Gyps und Kalk abfiltrirte Lösung mit Bariumchlorid versetzt, wobei unter Fällung von Bariumsulfat Chloride des Bariums, Calciums, Natriums und Lithiums gelöst werden. Diese filtrirte Lösung wird zur Trockne verdampft, dem Rückstande mit absolutem Weingeist Calcium- und Lithiumchlorid entzogen, erst aus dem filtrirten Auszuge nach Verdunsten des Weingeists mit Ammoniumoxalat das Calcium, dann mit Ammoniumhydrosulfid etwa vorhandenes Eisen ausgeschieden, und endlich die filtrirte Lithiumchloridlösung in einem Silberkessel concentrirt, wobei völlig reines Chlorid hinterbleibt (Schering). Steht Triphylin zu Gebote, so digerirt man ihn grob gepulvert mit concentrirter Salzsäure unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure, verdampft die vom ungelöst gebliebenen Rückstande abgegossene Lösung zur Trockne und kocht den gepulverten Rückstand mit Wasser aus, wobei alles Eisen als Phosphat ungelöst bleibt, die Chloride der Alkalimetalle, des Magnesiums und Mangans in Lösung gehen. Um letztere beiden zu entfernen, kocht man mit Kalkmilch bei Luftzutritt, filtrirt, wenn das ausgeschiedene Manganhydroxydul braunschwarz geworden ist, fällt den Kalk aus dem Filtrat durch eine Mischung von Ammoniumcarbonat und Ammoniak, filtrirt wieder, dampft das Filtrat ein und erhitzt den Rückstand, bis alle Ammoniumsalze entfernt sind. Dem zurückbleibenden Gemenge von Lithium- und Natriumchlorid entzieht man mit Aetherweingeist das Lithiumchlorid und lässt die Lösung verdunsten (H. Müller).

Lithiumchlorid bildet aus wässriger Lösung an der Sonne krystallisirt Würfel, ist die Lösung neben Schwefelsäure ver-



dampft, so krystallisirt es in Octaedern, hat 1.998 spec. Gew. bei  $17.5^{\circ}$  (Kremers), schmeckt wie Kochsalz, schmilzt bei Rothglühhitze zu einer durchsichtigen, beweglichen Flüssigkeit, nicht ohne Verlust von etwas Wasserstoffchlorid und Hinterlassung von wenig Lithiumoxyd, welches die alkalische Reaction des erstarrten Rückstandes bedingt; es verdampft bei Weissglühhitze ganz, namentlich im Wasserstoffchloridgasstrom (Stas). Beim Glühen in Wasserdampf geht es theilweis in Oxyd über, während Wasserstoffchlorid entweicht. Es ist sehr hygroskopisch, aus der so erhaltenen Lösung scheiden sich allmählig grosse tetragonale Säulen ab,  $\text{LiCl}$ ,  $2 \text{H}_2\text{O}$ , ist leicht in Wasser, auch in Weingeist und Aether löslich: 100 Th. Wasser lösen bei  $0^{\circ} = 63.7$  Th., bei  $20^{\circ} = 80.7$  Th., bei  $65^{\circ} = 104.2$  Th. Salz, die gesättigte Lösung siedet bei  $171^{\circ}$  (Kremers).

Mit Sauerstoff ist Lithium in einem Oxyd verbunden, dem ein Hydroxyd entspricht:



Lithiumoxyd, Lithion,  $\text{Li}_2\text{O}$ . Dem durch Verbrennen von Lithium bei über  $200^{\circ}$  in trockenem Sauerstoff entstehenden Oxyd ist ein bisher nicht isolirtes zweites gelbliches, sauerstoffreicheres Oxyd beigemengt. Reiner wird es durch Erhitzen von Lithiumnitrat für sich oder nach Zusatz von Kupfer in einem Silberkessel gewonnen ( $2 \text{LiNO}_3 + \text{Cu} = \text{Li}_2\text{O} + \text{CuO} + 2 \text{NO}_2$ ), oder durch Erhitzen von Lithiumcarbonat mit Kohle in einem Platintiegel ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{Li}_2\text{O} + 2 \text{CO}$ ) (Troost). Weisse, krystallinische Masse, welche durch Kohle nicht zu Metall zu reduciren ist, Platin selbst in Weissgluth nicht angreift; es löst sich ohne bemerkbare Wärmeentwicklung in Wasser zu

Lithiumhydroxyd, Lithionhydrat,  $\text{LiOH}$ . Gelöst wird dies auch erhalten bei der langsam erfolgenden Zersetzung des Wassers durch Lithium, bei mehrstündigem Kochen des Lithiumcarbonats mit überschüssiger Kalkmilch. Wird dann die concentrirte Lösung im Vacuum verdampft, so scheidet sich ein wenig hygroskopisches Hydrat,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , aus (Murceton), wird sie aber im Silbertiegel weiter eingedampft, zuletzt geschmolzen, so bildet das Hydroxyd nach dem Erkalten eine weisse Masse von krystallinischem Bruch, welche dem Kali und Natron gleicht, nur nicht so rasch wie diese an der Luft feucht wird. Es verliert beim Erhitzen kein Wasser, greift dabei Platin an; ist in Wasser unter Erwärmung löslich, in Weingeist und Aether unlöslich, die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch.

Mit Säuren bilden Lithiumoxyd und -hydroxyd Salze, welche nach Rammelsberg mit den entsprechenden Natriumsalzen isomorph sind, leichter als Kalium- und Natriumsalze schmelzen und in der Hitze sich zersetzen, meistens im Wasser leicht löslich sind, zum Theil an der Luft zerfließen; Nitrat und Sulfat lösen sich auch in absolutem Weingeist, Carbonat und Oxalat nicht. Von Lithiumoxysalzen findet als Medicament Verwendung das

Lithiumcarbonat (Kohlensaures Lithium),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $= (\text{OLi})_2\text{CO}$ . Es entsteht beim Glühen von Lithiumacetat, das durch Zersetzung von Lithiumsulfat mit Bariumacetat in wässriger Lösung unter Abscheidung von Bariumsulfat gebildet, beim Verdampfen der filtrirten Lösung zurückbleibt (Berzelius); durch Einwirken von Kohlendioxyd auf Lithiumhydroxyd ( $2\text{LiOH} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) (Troost); durch Zersetzung von Lithiumsalzen in concentrirten Lösungen mit Ammoniumcarbonat, z. B. von Lithiumchlorid ( $6\text{LiCl} + 2(\text{ONH}_4)_2\text{OH} \cdot \text{NH}_2(\text{CO})_2 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2$ ). Um das in der Pharm. germ. aufgenommene

Kohlensaure Lithion, Lithium carbonicum, zu gewinnen, trägt man in die auf 50 bis 60° erwärmte Lösung von 1 Th. Ammoniumcarbonat in 5 Th. Wasser nach und nach 1 Th. trockenes Lithiumchlorid (S. 154) unter Umrühren ein, lässt die Mischung zum Absetzen des ausgeschiedenen Carbonats stehen, bringt dieses auf ein Filter, wäscht es mit 60procentigem Weingeist, bis es chlorfrei ist, das Ablaufende durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, und trocknet es in gelinder Wärme. Die gesammte vom Carbonat abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Destillation von Weingeist befreit zur Trockne verdampft, der Rückstand geglühet, wobei das gelöst gebliebene Lithiumcarbonat sich mit dem entstandenen Ammoniumchlorid umsetzt, Ammoniumsalze verdampfen und das als Carbonat nicht erhaltene Lithium als Chlorid zurückbleibt.

Damit das bei dieser Darstellung frei werdende Kohlendioxydgas nicht ein leicht in Wasser lösliches Lithiumhydrocarbonat bilden kann, wird die Salzlösung zum Austreiben des Kohlendioxyds erwärmt, auch mit Vortheil nach Stas' Vorschlage von vornherein das Ammoniumcarbonat in Ammoniaklösung aufgelöst, damit Kohlendioxyd gar nicht frei auftreten kann. Vollständig lässt sich aber auch so das Carbonat nicht ausscheiden, da es nicht allein in Wasser, sondern mehr noch in Ammoniumsalzen, hier zum Theil als Ammoniumlithiumcarbonat löslich ist, sich auch bei längerer Berührung mit Ammoniumchloridlösung wieder in Lithiumchlorid umsetzt. Nun liesse sich die Bildung dieser lösend wirkenden Ammoniumsalze vermeiden,

wenn das Lithiumchlorid statt mit Ammoniumcarbonat mit Kalium- oder Natriumcarbonat zersetzt würde, allein da dann dem niederfallenden Lithiumcarbonat ein schwer zu entfernender Kalium- und Natriumgehalt anhaftet, so ist deren Verwendung nicht rathsam.

Aus Lepidolith lässt sich direct Lithiumcarbonat in folgender Weise darstellen: Um das Mineral durch Säuren zersetzen zu können wird es zunächst in einem Flammofen zu Glas geschmolzen, dies noch glühend mit Wasser besprengt, dann gepulvert, geschlämmt, mit gleichviel englischer Schwefelsäure in einer mit Blei ausgekleideten Pfanne mehrere Stunden erwärmt. Der darnach noch 24 Stunden gestandene Brei wird mit Wasser verdünnt unter Umrühren gekocht, die Lösung abfiltrirt, die ungelöst gebliebene Kieselsäure noch einmal in gleicher Weise behandelt, der Gesammtauszug aber, eine Lösung von Sulfaten des Aluminiums, Kaliums, Lithiums, Rubidiums und Cäsiums, bis zu 1·4 spec. Gew. verdampft, so dass er beim Erkalten Rubidium und Cäsium mit wenig Kalium als Alaun abscheidet, während Lithiumsulfat, unfähig Alaun zu bilden, gelöst bleibt. Die von den Alaunen getrennte Lösung wird nun mit Potaschelösung ( $\frac{1}{4}$  Th. Potasche auf 1 Th. angewandtes Glas) versetzt. Dann scheidet sich beim Erkalten fast alles Aluminiumsulfat als Kalialaunmehl aus. Zur vollständigen Fällung des Aluminiums wird nun die Lösung mit verdünnter Potaschelösung ganz neutralisirt, bis 1·33 spec. Gew. abgedampft, und nachdem sich daraus beim Erkalten noch wasserfreies Kalium- und Natriumsulfat ausgeschieden haben, wird sie filtrirt mit gepulvertem Natriumcarbonat versetzt, um das als Sulfat gelöste Lithium als Carbonat auszuscheiden. Das nicht gefällte Lithium wird aus der warmen, mit Ammoniak versetzten Lösung mit Natriumphosphat als Phosphat gefällt, dieses mit Kalk zusammen geglühet und dem Glührückstande mit Wasser das gebildete Lithiumoxyd als Hydroxyd entzogen. Auch das gefällte Lithiumcarbonat wird noch einmal in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Kalkmilch versetzt gekocht, die dabei erhaltene Lösung von Lithiumhydroxyd nach dem Klären mit jener schon erhaltenen zusammen auf 1·4 spec. Gew. verdampft, geklärt, und daraus nun mit concentrirter Sodalösung das Lithiumcarbonat gefällt. Dies wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Waschen mit wenig Wasser und Weingeist abgepresst und getrocknet (H. Peterson).

Um ganz reines Lithiumcarbonat zu erhalten suspendirt man es in Wasser und leitet Kohlendioxydgas hinzu bis zur Lösung, wobei sich nach Troost 5·25 Th. Carbonat in 100 Th. Wasser als Hydrocarbonat lösen; beim Erwärmen der Lösung scheidet sie unter Kohlendioxydentwicklung reines Carbonat aus (Gmelin, Rammelsberg).

Lithiumcarbonat bildet ein weisses, lockeres, amorphes Pulver, oder wenn aus einer freiwillig verdunsteten kalt gesättigten Lösung ausgeschieden mikroskopisch kleine Krystalle, die oft büschelförmig vereinigt sind und sich erdig anfühlen. Es hat 2·11 spec. Gew. bei 17·5° (Kremers), ist geruchlos, luftbeständig, schmilzt schon in einer Weingeistflamme unter theilweisem Verlust von Kohlendioxyd und erstarrt beim Erkalten zu basischem Carbonat in perlglänzenden Tafeln, die weder Wasser noch Kohlendioxyd aus der Luft aufnehmen. Im ge-

schmolzenen Zustande greift es Glas, Silber, Platin an, bildet mit ersterem eine in Wasser und Säuren unlösliche Masse, bei anhaltendem Schmelzen mit letzterem gelbes Lithiumplatinosyd. Es löst sich in 130 Th. Wasser von 13°, in 128 Th. bei 102° (Kremers), soll sich nach der Pharm. germ. in nicht weniger als 100 Th. Wasser lösen, ist nicht in Alkohol löslich, letzterer fällt es aus wässriger Lösung. Reichlicher als in Wasser löst es sich in Kohlendioxyd enthaltendem Wasser (s. oben), es lässt sich aber aus der Lösung das entstandene Lithiumhydrocarbonat nicht fest gewinnen. Leichter ist das Carbonat auch in Ammoniumsalslösungen löslich, seine wässrige Lösung schmeckt milde alkalisch, reagirt auch alkalisch.

Wie beim Schmelzen verliert das Carbonat auch bei anhaltendem Kochen mit Wasser, beim Abdampfen seiner Lösung etwas Kohlendioxyd, wird zum Theil Lithiumhydroxyd, beim Glühen mit Kohle zusammen aber wird es unter Kohlenoxydentwicklung in Lithiumoxyd verwandelt, nicht zu Lithium reducirt (Troost).

Zu erkennen ist Lithiumcarbonat an der Kohlendioxydentwicklung beim Uebergiessen mit Säuren, sowie an den Reactionen auf Lithium, welche seine neutralisirte Lösung giebt (S. 153). Bei Abwesenheit anderer Carbonate ist seine Menge wie die des Kalium- und Natriumcarbonats aus der Menge von Kohlendioxyd zu berechnen, welche sich aus einer gewogenen Menge Salz mit Schwefelsäure entwickeln lässt, oder auch aus seinem Neutralisationsvermögen für Normalschwefelsäure (1 cbem = 0.049 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): 100 Th.  $\text{CO}_2$  = 168.18 Th.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; 1 g reines Carbonat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , wird durch 27.02 cbem Normalschwefelsäure neutralisirt. Bei Gegenwart anderer Carbonate ist seine Menge als Phosphat zu bestimmen, darnach zu berechnen (S. 153): 100 Th.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  = 95.68 Th.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Zu prüfen ist Lithiumcarbonat auf Kalium- und Natriumcarbonat: Das beim Verdunsten seiner Lösung in Salzsäure hinterbleibende Chlorid muss bei 100° getrocknet sich in 20 Th. 95procentigem Weingeist, auch auf Zusatz von gleichviel wasserfreiem Aether, fast klar lösen, etwa gebildete Chloride des Kaliums und Natriums würden ungelöst bleiben; speciell auf Kaliumsalze: Die mit überschüssiger Weinsäure vermischte Lösung des Salzes darf beim Reiben mit einem Glasstab kein weisses, krystallinisches Kaliumhydrotartrat ausscheiden; auf Natriumsalze: Sie veranlassen orangegelbe Färbung einer Flamme, in welche das Carbonat mit Salzsäure befeuchtet am Platindraht gebracht war; auf Ammoniumsalze: Das Carbonat darf beim Uebergiessen mit Natronlauge kein Ammoniak entwickeln (I. 446); auf Chloride und Sulfate: Die Lösung des Carbonats in überschüssiger sehr verdünnter Salpetersäure darf weder durch Silbernitrat noch durch Bariumchlorid durch ausscheidendes Silberchlorid, resp. Bariumsulfat getrübt werden; auf Phosphat: Bei seiner Anwesenheit würde die Lösung des Salzes in Salpetersäure mit Ammoniummolybdat versetzt beim Erhitzen gelbes Ammoniumphosphormolybdat ausscheiden (I. 523); auf Calcium- und Magnesiumverbindungen: Sind sie als Carbonate dem Lithiumcarbonat beigemischt, so bleiben sie beim Uebergiessen desselben mit 150 Th. Wasser ungelöst, auch würde die salzsaure Lösung des Salzes (1:150) mit überschüssigem Natriumcarbonat weisse Carbonate des Cal-



ciums resp. Magnesiums ausscheiden: bei Gegenwart von Calciumsalzen fällt Ammoniumoxalat aus der neutralen Salzlösung weisses Calciumoxalat, auch scheidet die Lösung in verdünnter Schwefelsäure auf Weingeistzusatz Calciumsulfat aus; bei Anwesenheit von Magnesiumsalzen (event. nach Fällung des Calciums als Oxalat) scheidet die verdünnte, mit Salzsäure neutralisirte Lösung des Salzes schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz einer Mischung von Natriumphosphat, Ammoniak und Ammoniumchlorid weisses Ammonmagnesiumphosphat aus. Lithiumphosphat würde erst in Siedhitze fallen; auf Eisen: Es fällt aus salzsaurer Lösung durch überschüssiges Ammoniak als rothbraunes Hydroxyd.

Mit Erfolg ist das Lithiumcarbonat als Medicament bei Harnsteinbildung angewendet worden, seit Lipowitz 1843 entdeckte, dass seine Lösung leichter als die der beiden anderen Alkalicarbonate Harnsäure aufzulösen vermag.

Lithiumsulfat,  $\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ , ist durch Lösen des Carbonats in verdünnter Schwefelsäure und langsames Verdunsten der Lösung zur Krystallisation zu erhalten. Weisse, luftbeständige, salzig schmeckende, monokline Tafeln, die bei Rothgluth unter Verlust ihres Wassers schmelzen, leichter in kaltem als heissem Wasser, leicht in Weingeist löslich sind. Mit Aluminiumsulfat bildet das Lithiumsulfat keinen Alaun wie das Kaliumsulfat, aus seiner Lösung in Schwefelsäure von 1.6 spec. Gew. krystallisirt ein Lithiumhydrosulfat,  $\text{LiHSO}_4$ , in Prismen.

Lithiumnitrat,  $\text{LiNO}_3$ , ist wie das Sulfat aus Carbonat mittelst verdünnter Salpetersäure darzustellen. Aus seiner concentrirten Lösung neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirt, bildet es wasserfreie Rhomboëder, ist mit dem Natriumnitrat isomorph, unter  $10^\circ$  aber auskrystallisirt erscheint es in zerfliesslichen Prismen,  $2 \text{LiNO}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$ . Es schmeckt wie Salpeter, schmilzt in gelinder Hitze, ist sehr hygroskopisch, leicht in Wasser und Weingeist löslich, giebt mit Wasser auch übersättigte Lösungen.

Mit Schwefel bildet das Lithium ein in Wasser lösliches Lithiumsulfid,  $\text{Li}_2\text{S}$ , wenn Lithiumsulfat mit nicht überschüssiger Kohle bei Luftabschluss geglüht wird ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C}_2 = \text{Li}_2\text{S} + 4 \text{CO}$ ). Wird seine wässrige Lösung mit Wasserstoffsulfid gesättigt, so bildet sich ein gelöst bleibendes Lithiumhydrosulfid,  $\text{LiSH}$ ; Polysulfide des Lithiums enthält die beim Zusammenschmelzen von Lithiumhydroxyd mit Schwefel entstehende gelbe Schwefelleber.

## Ammoniumverbindungen.

Zwischen den Salzen der Alkalimetalle und denjenigen, welche durch Vereinigung des Ammoniaks mit Säuren entstehen, zeigt sich eine so grosse Aehnlichkeit hinsichtlich ihrer physi-

kalischen Eigenschaften, ihrer Constitution und Zersetzung, dass es gerechtfertigt erscheint, die letzteren Salze den ersteren anzureihen, obgleich sie nicht Salze eines Metalls, sondern eines bisher nicht isolirten einwerthigen Radikales, des Ammoniums,  $\text{NH}_4$ , sind. Wie schon Bd. I. 436 erwähnt ist, bildet das mit starken basischen Eigenschaften begabte Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , direct mit Säuren Salze, nach der Ammoniaktheorie einfach durch Aneinanderlagerung der Base und Säure ( $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_3\text{HCl}$ ), nach der Ammoniumtheorie, indem der Wasserstoff der Säure sich mit dem Ammoniak erst zu Ammonium vereinigt und dieses für jenen in die Säure eintritt ( $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ ). Es war Ampère, welcher 1816 die Analogie zwischen den aus Ammoniak und Säuren entstehenden Salzen und den Alkalisalzen mit der Annahme erklärte, das erstere an Stelle des Metalls der letzteren einen aus 1 Vol. Stickstoff und 4 Vol. Wasserstoff zusammengesetzten Körper enthielten. 1820 schloss sich Berzelius dieser Ansicht an; nur erklärte er die Bildung jener Salze in der Weise, dass das Ammoniak in wässriger Lösung als Ammoniumoxyd gelöst sei ( $\text{NH}_3 + \text{HO} = \text{NH}_4\text{O}$ ), dass es wasserfrei beim Zusammentreffen mit Säurehydraten (den jetzigen Säuren) mit deren Wasser ebenfalls Ammoniumoxyd werde, und dieses Ammoniumoxyd mit der Säure nach Austritt von Wasser sich zu einem Ammoniumsalz vereinige ( $\text{NH}_3 + \text{HO}, \text{SO}_3 = \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$ ). Nach den späteren Ansichten über die Constitution der Salze, ihrer Auffassung als Säuren, in denen Wasserstoff durch gleichwerthige Metalle oder elektropositive Radikale ersetzt sind, gelten jetzt meistens die aus Ammoniak und Säuren entstehenden Salze für Ammoniumsalze, ihre Bildung wird nach der Ammoniumtheorie erklärt.

Bisher ist das Radikal Ammonium nicht isolirt worden, da es, aus seinen Verbindungen frei werdend, sogleich in Ammoniak und Wasserstoff zerfällt. Aber ein Amalgam desselben ist bekannt. Seebeck hatte 1808, Berzelius und Pontin hatten fast zur selben Zeit ein solches erhalten, indem sie auf unter wässrige Ammoniaklösung befindliches Quecksilber einen galvanischen Strom einwirken liessen. Davy fand, dass die Ammoniaklösung durch mit Wasser befeuchteten Salmiak (Ammoniumchlorid) ersetzt werden könne, dass Ammoniumamalgam auch ohne galvanischen Strom durch Kaliumamalgam in einer concentrirten Salmiaklösung entstehe. Berzelius nahm an, dass Ammoniak Sauerstoff enthalte, durch den Strom in Sauerstoff und einen metallähnlichen Stoff, das Ammonium, zerlegt werde; Gay-Lussac und Thénard bewiesen dagegen 1809 aus dem Umstande, dass das Amalgam sich in Quecksilber,

Ammoniak und Wasserstoff zerlege, dass Ammoniak bei seiner Metallisirung einfach mit Wasserstoff sich vereinige. Und diese Ansicht ist noch herrschend. Beim Einwirken des galvanischen Stroms auf Ammoniaklösung oder feuchtes Ammoniumchlorid scheiden sich Sauerstoff resp. Chlor stets am  $+$  Pol, Ammonium am  $-$  Pol aus, bei der Zersetzung des Ammoniumchlorids durch Kaliumamalgam entsteht Kaliumchlorid, Ammonium wird frei, das sich wie das elektrolytisch frei gemachte sogleich mit Quecksilber amalgamirt.

Zur Gewinnung des Ammoniumamalgams wird ein Stück befeuchteter Salmiak in eine Platinschale mit etwas Quecksilber gebracht, letzteres mit dem  $-$  Pol, das Platin mit dem  $+$  Pol einer galvanischen Batterie in Verbindung gebracht. Sobald das geschehen, der Strom geschlossen ist, schwillt das Quecksilber an und wird Amalgam. Oder es wird 1 Proc. Natrium enthaltendes Natriumamalgam in eine concentrirte Salmiaklösung gelegt, wobei das Quecksilber bis zu seinem 20-fachen Volumen anschwillt, dann 0.06 bis 0.09 Proc.  $\text{NH}_4$  enthält. Ammoniumamalgam ist eine grauweiße, schwammige, butterweiche, bei niedriger Temperatur feste und krystallinische, dem Eisen ähnliche Masse, die, so wie sie aus dem Bereich des galvanischen Stroms kommt, selbst bei  $29^\circ$ , in Quecksilber, 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Wasserstoff zerfällt; von den Amalgamen der Alkalimetalle unterscheidet es sich insofern, als es nicht wie diese Silber- und Kupfersalze reducirt (Landolt).

Ammoniumsalze entstehen bei sehr vielen Processen: Beim Verbrennen oder Verpuffen eines Gemenges von Stickstoff und Sauerstoff mit überschüssigem Wasserstoff (Nitrat); beim Einwirken von Ozon auf Ammoniak (I. 290); beim Einwirken von Luft und wässriger Ammoniaklösung auf Kupfer (Nitrat, Nitrit); beim Einwirken verdünnter Salpetersäure auf mehrere Metalle (Sn, Zn, Al u. a.); bei langsamer Verbrennung von Eisen, Phosphor; beim Ueberleiten von Stickstoff mit Wasserdampf über glühende Kohle; bei der Zersetzung von Cyanverbindungen ( $\text{HCy}$ ,  $\text{OHCy}$  u. a.) bei Gegenwart von Wasser oder wässrigen Säuren; bei der Reduction von Nitraten und Nitriten; hauptsächlich bei der Verwesung, Fäulniss, trocknen Destillation organischer stickstoffhaltiger Substanzen und beim Zusammenreffen von Ammoniak mit Säuren. Daher sind auch Ammoniumsalze so verbreitet, finden sich in der Luft, den atmosphärischen Niederschlägen, im Fluss- und Meerwasser, in manchen Quell- und Mineralwässern, im Boden, im Rost, im Saft einiger Pflanzen (Taback), in einigen thierischen Secreten (Blut, Harn), auch in den Expirationsgasen.

Die Ammoniums Salze sind meistens farblos, krystallinisch, beim Erhitzen theils unzersetzt, theils unter Zersetzung flüchtig, vorausgesetzt, dass ihre Säure flüchtig ist, sonst bleibt diese allein zurück. Sie alle sind in Wasser, theilweis auch in Weingeist löslich, die Lösungen reagiren meistens neutral, verlieren oft schon beim Sieden etwas Ammoniak, oder es verflüchtigen sich wohl gar die Ammoniums Salze selbst mit den Wasserdämpfen.

Zu erkennen sind Ammoniums Salze daran, dass sie ähnlich wie Kaliumsalze eine nicht leuchtende Flamme vorübergehend violett färben. doch nur bei Abwesenheit von Natriumsalzen, dass sie ferner beim Uebergiessen mit Alkalihydroxydlösung, beim Mischen mit Kalk oder Baryt und Wasser Ammoniakgas entwickeln, das in der Bd. I. 446 angegebenen Weise zu erkennen ist. Ausserdem fallen aus wässrigen Ammoniumsalzlösungen: Platinchlorid citronengelbes, krystallinisches, in Wasser wenig, in Weingeist nicht lösliches Ammoniumplatinchlorid ( $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ), das zum Unterschiede von Kaliumplatinchlorid (S. 10) beim Glühen nur fein vertheiltes Platin hinterlässt und beim Uebergiessen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt; Natriumphosphormolybdat gelbes Ammoniumphosphormolybdat von nicht constanter Zusammensetzung, das namentlich beim Sieden der mit Salpetersäure angesäuerten Mischung entsteht; Kaliumquecksilberjodid (Nessler's Reagens) röthlich braunes Ammoniumquecksilberjodid, besonders beim Erwärmen der freies Alkali enthaltenden Mischung ( $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HgKJ}_3 + 4\text{KOH} = \text{KCl} + 5\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{J}, \text{H}_2\text{O}$ ). Zur quantitativen Bestimmung von Ammoniums Salzen wird aus einer bestimmten Menge des zu prüfenden Salzes Ammoniakgas entwickelt, und aus seiner Menge die des Ammoniums Salzes berechnet (I. 446).

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor, auch mit dem Cyan ist je eine Ammoniumverbindung bekannt.

Ammoniumchlorid, Ammonium chloratum, Salmiak, (Chlorammonium, salzsaures Ammoniak, Ammoniacum hydrochloratum, Sal ammoniacum),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Der Name sal ammoniacum ist sehr alt, findet sich in den Schriften von Herodot, Plinius, im Anfange des 5. Jahrhunderts nach Christo in Schriften von Synesius und Aetius, wird aber dem Kochsalz beigelegt, speciell einem Steinsalz, welches in der Nähe des Ammonstempels in Lydien vorkam (S. 88). Ammonisches Salz war bei den Alten stets Steinsalz. Aber im 8. Jahrhundert beschreibt Geber die Darstellung eines Salzes aus Harn, Schweiss, Kochsalz und Russ, das unser heutiger Salmiak gewesen sein muss, in der lateinischen Uebersetzung seiner Schriften sal ammoniacum und sal armoniacum heisst. Doch erst im 13. Jahrhundert wird das Salz von abendländischen Alchemisten von Steinsalz unterschieden und ausschliesslich sal armoniacum genannt, im 17. Jahrhundert wird die Bezeichnung allgemeiner, es kommt gegen Schluss des Jahrhunderts auch die zusammengezogene Benennung Salmiak vor.



Vielleicht war es an den Vulkanen Mittelasiens vorkommender Salmiak, der zuerst, doch nicht vor dem 7. Jahrhundert nach Europa kam; erst im 17. Jahrhundert wurde er hier künstlich dargestellt. Aber schon 1410 ist er ein von Aegypten kommender Handelsartikel, von dort wurden bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts fast alle Märkte mit Salmiak versehen; man erhielt ihn aus dem beim Verbrennen von Kameelmist auftretenden Russ, der Ammoniumcarbonat und -chlorid enthielt. Nach einer Beschreibung des französischen Consuls Lemère in Aegypten (1716) wurde dieser Russ in grosse, aussen mit Lehm beschlagene Glasflaschen gebracht, deren Boden erhitzt und so nach etwa 3 Tagen 15 Proc. Salmiak als loses, graues, schwammiges Sublimat erhalten. In gleicher Weise fabricirte schon 1600 Alessandro Cadena in Venedig Salmiak.

Die Bedingungen, unter denen Salmiak entstehen kann, sind erfüllt, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe, welche entweder nach der Fäulniss Ammoniak oder Ammoniumcarbonat enthalten, oder sie bei der trocknen Destillation geben, zugleich Kochsalz oder andere Chloride enthalten und erhitzt werden. Darauf beruht die Salmiakbildung beim Erhitzen eingedampften, gefaulten Harns mit und ohne Zusatz von Kochsalz, beim Erhitzen des Russes, welcher beim Verbrennen von Mist, Steinkohlen entsteht, bei trockner Destillation von Oelkuchen für sich, oder nach vorhergegangener Fäulniss. In dieser Weise wurde in Europa zuerst 1756 von Dovin und Hutton in Edinburg, 1759 von Gravenhorst in Braunschweig, 1770 von Baumé in Paris Salmiak fabricirt. Aber lange schon werden die Ammoniak, Ammoniumcarbonat und andere Ammoniumverbindungen enthaltenden wässrigen Destillationsproducte thierischer stickstoffhaltiger Stoffe, namentlich der Knochen, dann die der etwa 2 Proc. Stickstoff enthaltenden Steinkohlen, das sogenannte Gaswasser, zur Gewinnung von Salmiak verwendet; da bedarf es nur einer Neutralisation derselben mit Salzsäure, oder beim Neutralisiren mit Schwefelsäure des Erhitzens vom entstandenen Ammoniumsulfat mit Kochsalz (s. unten). Schon 1620 hatte Angelus Sala so aus flüchtigem Laugensalz (Ammoniumcarbonat) mit Salzsäure Salmiak dargestellt, dadurch seine Zusammensetzung festgestellt, die 1648 von Glauber, 1666 von Tachenius bestätigt wurde.

Ausser beim Zusammentreffen von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat mit Wasserstoffchlorid, beim Erhitzen von Ammoniumcarbonat oder -sulfat mit Natriumchlorid entsteht Ammoniumchlorid beim Einwirken von Kohlenoxychlorid auf Ammoniak neben Harnstoff (I. 721), von Chlor auf Ammoniak neben

Stickstoff (I. 426), auf schmelzenden Harnstoff neben Cyanursäure (I. 754). Bei der leichten Bildung von Ammoniumchlorid ist sein nicht seltenes Vorkommen in der Natur erklärt: Es ist ein Product vulkanischer Thätigkeit, Porta fand es schon 1558 in den phlegräischen Feldern bei Neapel, Scacchi wies es noch 1872 in den Eruptionsgasen des Vesuvs nach; es kommt in den vulkanischen Gegenden Hochasiens vor, in Höhlungen und Spalten der Lava und in den Fumarolen des Vesuvs, Aetna's Hekla's, es findet sich in der Nähe des brennenden Berges von Duttweiler. In einigen Mineralwässern ist es nachgewiesen, im Wasser der Soolquelle von Hall 0·0073, der Homburger Elisabethquelle 0·0022, im Wasser von Wiesbaden 0·00167, Lippspringe 0·0013, Kissingen und Kreuznach 0·00065, im Friedrichshaller Bitterwasser 0·00084 Procent.

Salmiak wird nur fabrikmässig dargestellt, allgemein aus Ammoniumcarbonat, welches bei trockner Destillation von stickstoffhaltigen Stoffen, wie Knochen, Horn- und Lederabfällen, von Steinkohlen, sowie beim Faulen des Harns von Menschen und Thieren aus dem darin vorkommenden Harnstoff entsteht. Die frühere Gewinnung aus dem beim Verbrennen von Kameelmist auftretenden Russ wird in Aegypten kaum noch betrieben.

Bei der Bereitung von Knochenkohle (I. 701) werden die Knochen zum Theil wie die Steinkohlen zur Leuchtgasgewinnung in eisernen, cylinderförmigen Retorten zu 3 bis 5 in einem Ofen liegend durch gemeinsame Feuerung erhitzt. Die dabei auftretenden dampfförmigen Destillationsproducte werden in geeigneten Condensationsgefässen verdichtet, theils setzt sich festes Ammoniumcarbonat in denselben an, theils ist es neben Ammoniumacetat, -sulfid, -cyanid, -sulfocyanat, bei Anwesenheit von Kochsalz im Rohmaterial auch neben Ammoniumchlorid in der wässrigen Flüssigkeit gelöst, welche sich unter den theerigen, öligen Producten findet. Diese wird von den darauf schwimmenden Theerölen getrennt mit dem festen Ammoniumcarbonat zusammen mit Salzsäure neutralisirt, dann zur Klärung von dabei ausgeschiedenen theerigen Stoffen durch angefeuchtetes, auf einem durchlöchernten Boden liegendes Leinen gegossen, die klare Lösung zur Krystallisation verdampft und durch fortwährendes Umrühren der erkaltenden Lösung roher Salmiak als Krystallmehl erhalten.

Häufiger wird zur Salmiakgewinnung das bei der Destillation der Steinkohlen neben Leuchtgas und Theer gewonnene wässrige Destillat, das sogenannte Gaswasser, von Theer befreit mit Salzsäure neutralisirt und unter Benutzung der von der Gasretortenfeuerung abziehenden Feuerungsgase zur Krystallisa-

tion des Salmiaks verdampft. Die beim Zersetzen der gelösten Ammoniumsalze durch Salzsäure frei werdenden Kohlendioxyd-, Wasserstoffcyanid-, Wasserstoffsulfidgas und anderen Gase werden durchs Feuer geleitet, damit sie ihrer Umgebung nicht lästig werden können. Da aber das Verdampfen einer so gewonnenen, immer verdünnten Salmiaklösung kostspielig und zeitraubend ist, so wird jetzt in der Regel das Gaswasser mit Kalk vermischet erhitzt, um aus seinen Ammoniumsalzen Ammoniak zu entwickeln und auszutreiben; dies wird direct in Salzsäure geleitet, und so eine concentrirte Salmiaklösung gewonnen, welche in kürzerer Zeit zu verdampfen ist und zugleich einen reineren Salmiak liefert, als das mit Säure direct gesättigte Gaswasser. Man bedient sich dazu in vielen Fabriken eines Apparates von Mallet, der dem ähnlich ist, welchen Jaffé und Darmstädter in Berlin zur Ammoniakbereitung aus Gaswasser benutzen (I. 443).

Zuweilen wird das in den wässrigen Destillationsproducten thierischer Stoffe und dem Gaswasser vorkommende Ammoniumsalz zuerst in Ammoniumsulfat übergeführt, dies ebenso wie das beim Reinigen des Leuchtgases von Ammoniak bei seinem Durchgange durch Schwefelsäure erhaltene Ammoniumsulfat in Ammoniumchlorid umgesetzt. Entweder werden jene Lösungen durch eine genügend dicke Lage Gyps (Calciumsulfat) filtrirt, vorher auch wohl mit Gyps vermischet und umgerührt, wobei viele theerige Stoffe unlöslich geworden zurückbleiben, klare Ammoniumsulfatlösung durchläuft:



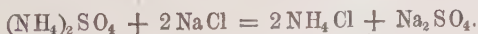
oder sie werden direct mit Schwefelsäure neutralisirt und filtrirt:



Oder es wird aus ihnen in oben angegebener Weise Ammoniak entwickelt, dies direct in Schwefelsäure geleitet:

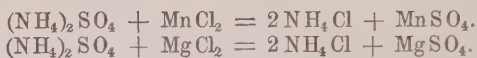


Die in einer oder der anderen Weise dargestellte Ammoniumsulfatlösung wird mit der zur Zersetzung ihres Sulfats nöthigen, leicht zu berechnenden Menge Kochsalz (1 : 1) gemischt abgedampft, das dabei ausscheidende wasserfreie Natriumsulfat herausgenommen, bis die Lösung auf der Oberfläche eine Salzhaut zeigt; dann wird sie zum Auskrystallisiren des Salmiaks unter fortwährendem Rühren erkalten gelassen, das ausgeschiedene Krystallmehl gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet:



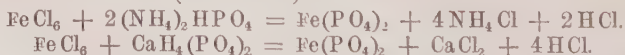
Es wird auch die mit Kochsalz vermischte Ammoniumsulfatlösung gleich direct zur Trockne verdampft und der Rück-

stand in Sublimirgefäßen erhitzt, wie sie zur Reinigung des Rohsalmiaks Verwendung finden (s. unten), wobei Ammoniumchlorid sublimirt, Natriumsulfat zurückbleibt. Statt des Kochsalzes wurde früher, ehe man die Manganchlorürlösungen von der Chlorentwicklung in den Chlorkalkfabriken zur Regeneration des Braunsteins benutzte (I. 209), solches Manganchlorür zur Umsetzung des Ammoniumsulfats in Chlorid verwendet, auch Magnesiumchlorid, das die Mutterlaugen vieler Salinen billig lieferten:



Die Reinigung des Salmiaks wird fabrikmässig durch Umkrystallisiren desselben aus heissem Wasser, oder durch Sublimation desselben erreicht. Im ersteren Falle wird in die siedend heisse wässrige Lösung des Rohsalmiaks wenig Chlorgas eingeleitet, um das selten darin fehlende Eisen sicher als Chlorid gelöst zu haben, dann etwas Gaswasser zugesetzt, um durch dessen Ammoniumcarbonat das Eisenchlorid zu zersetzen und Eisenhydroxyd auszufällen. Darauf wird sie durch Leinen colirt, vollständig geklärt verdampft, das unter Umrühren der erkaltenden concentrirten Lösung ausscheidende Salmiakmehl gesammelt und getrocknet, oder noch feucht in Thonformen eingestampft und nach dem Trocknen in sogenannten Salmiakbroden in den Handel gebracht.

Zur Entfernung des Eisens aus der Salmiaklösung wird sie auch, bevor sie in das Krystallisirgefäß abgelassen wird, siedend mit etwa 3 Proc. des gelösten Salmiaks Ammoniumphosphat, oder 5 Proc. Calciumdihydrophosphat (durch Lösen von Calciumphosphat in Salzsäure erhalten) versetzt, wodurch das Eisen, auch wenn es als Chlorür darin sein sollte, als Phosphat ausgeschieden wird (Calvert):

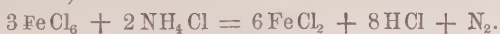


Mehr als durch Umkrystallisiren wird Salmiak durch Sublimation gereinigt. Er wird direct, oder um feuerbeständiges Eisenoxydphosphat aus seinem flüchtigen Eisenchlorid zu bilden, vor dem Auskrystallisiren mit Calciumdihydrophosphat vermischt und scharf getrocknet, entweder in halbkugelige Thonschalen gebracht, die in eisernen Kesseln mit Thon eingekittet sind, oder in runde eiserne Kessel mit flachem Boden, die innen emaillirt, oder mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind. Schalen und Kessel werden mit schweren eisernen Deckeln bedeckt, welche die Form eines flachen Uhrglases haben, mittelst Ketten und Krahn's abgehoben werden können, in der Mitte eine durch eine Eisen-



stange zu schliessende Oeffnung haben und mit Thon aufgekittet werden. Anfangs werden die Kessel ziemlich stark bis zum Beginn der Sublimation erhitzt, später schwächer, nur so weit, dass der Salmiak in die Deckel sublimiren kann, welche zur Verhütung zu schnellen Abkühlens und zum Zusammenhalten der Wärme mit schlechten Wärmeleitern bedeckt sind. Zeitweilig wird die Oeffnung der Deckel geöffnet und wieder geschlossen, damit nicht condensirbare Gase entweichen können. Die Sublimation wird so geleitet, dass nicht aller Salmiak sublimirt, weil die dazu nöthige Wärme so hoch sein würde, dass eine Zersetzung etwa vorhandener theerartiger Stoffe stattfinden und dadurch die Schönheit des Sublimats verringert werden könnte. Die in den Deckeln angesetzten Salmiakkuchen von 5 bis 10 cm Dicke werden nach dem Erkalten herausgenommen, äusserlich abgeschabt und gewöhnlich in Stücke zerbrochen in den Handel gebracht.

Immerhin kann sublimirter Salmiak eisenhaltig sein, auch wenn er rein weiss erscheint; er kann Eisenchlorür enthalten, wenn es auch ursprünglich als Chlorid darin war, denn dies wird beim Sublimiren entweder durch das Ammoniumchlorid selbst, oder durch das Eisen der Sublimirgefässe zu Chlorür reducirt (Wurtz):



Weniger zur Reinigung als zur Zerkleinerung wird der sublimirte Salmiak, der wegen seiner Zähigkeit nicht zu pulvern ist, in gleichviel siedendem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung unter fortwährendem Umrühren mit einem hölzernen Spatel vollständig erkalten gelassen, der danach als feines Krystallmehl abgeschiedene Salmiak in einem leinenen Spitzbeutel gesammelt und getrocknet.

Salmiak, Ammonium chloratum, wie ihn die Pharm. germ. verlangt, erscheint in durchscheinenden, weissen Broden oder Stücken derselben von biegsamer, faseriger Structur, oder als weisses Krystallpulver, das aus biegsamen, federartig an einander gereihten kleinen tetragonalen oder hexagonalen Octaedern, auch wohl verzerrten Combinationen derselben besteht. Er hat 1.52 spec. Gew., ist geruchlos, schmeckt stechend salzig, ist luftbeständig, verdampft bei hoher Temperatur vollständig ohne vorher zu schmelzen, zerlegt sich dabei aber in gleiche Moleküle Ammoniak und Wasserstoffchlorid (Pebal, Thann, Marignac), was Deville nicht zugiebt, weil Salmiakdampf ein constantes spec. Gew. zeigt bei 1000°, bei welcher Temperatur Ammoniak in seine Elemente zerfällt. Allerdings reagirt

Salmiakdampf alkalisch; wenn Salmiak nicht ganz verdampft, so reagirt der zurückbleibende Theil sauer. Doch aber lässt sich durch Sublimation Salmiak gewinnen, wie schon aus den Angaben über seine Gewinnung hervorgeht, weil die aus ihm beim Erhitzen entstandenen Ammoniak und Wasserstoffchlorid beim Erkalten sich sofort wieder vereinigen. Verdichten sich die beim Sublimiren des Salmiaks auftretenden weissen Dämpfe zu einem weissen, lockeren, krystallinischen Pulver, so hat man Salmiakblumen (*Flores salis ammoniaci*).

Salmiak löst sich in Wasser unter Erkältung, 30 Th. mit 100 Th. Wasser von  $13.3^{\circ}$  gemischt erniedrigen die Temperatur auf  $-5.1^{\circ}$  (Rüdorff). Bei verschiedenen Temperaturen, mit der Temperatur steigend, lösen nach Alluard 100 Th. Wasser

|                 |              |              |              |              |              |              |              |              |              |               |               |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| bei $0^{\circ}$ | $10^{\circ}$ | $20^{\circ}$ | $30^{\circ}$ | $40^{\circ}$ | $50^{\circ}$ | $60^{\circ}$ | $70^{\circ}$ | $80^{\circ}$ | $90^{\circ}$ | $100^{\circ}$ | $110^{\circ}$ |
| 28.4            | 32.8         | 37.3         | 41.7         | 46.1         | 50.6         | 55.0         | 59.4         | 63.9         | 68.3         | 72.8          | 77.2          |

Die Lösungen haben bei  $15^{\circ}$  nach Gerlach:

|            |       |       |       |       |       |       |         |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Procent    | 1     | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    | 26      |
| Spec. Gew. | 1.003 | 1.015 | 1.030 | 1.045 | 1.059 | 1.073 | 1.0737. |

Eine wässrige Salmiaklösung reagirt neutral, verliert aber schon bei anhaltendem Hindurchleiten von Luft, dann beim Sieden etwas Ammoniak und reagirt in Folge dessen schwach sauer; die Lösung verhält sich beim Sieden wie die aller Ammoniumsalze, deren Säuren bei  $100^{\circ}$  flüchtig sind. Eine siedend gesättigte wässrige Lösung siedet bei  $115^{\circ}$ , eine auf  $-15^{\circ}$  abgekühlte gesättigte Lösung scheidet Krystalle eines wenig beständigen Salzes,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$ , aus.

In Weingeist ist Salmiak wenig löslich, 100 Th. Weingeist von 0.939 spec. Gew. lösen bei  $8^{\circ} = 12.6$ , bei  $56^{\circ} = 30.1$  Th. (Gerardin); reichlich ist er in warmem Glycerin löslich.

Die leichte Zersetzbarkeit des Salmiaks für sich und in Lösung bei erhöhter Temperatur bedingt, dass alle durch Salzsäure aufzulösenden Metalle der Einwirkung des Salmiaks und seiner Lösung beim Erhitzen nicht widerstehen, theilweis unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserstoff in Chloride verwandelt werden, dass einige Metalloxyde und Salze beim Erhitzen mit Salmiak ganz oder theilweis in Chloride übergeführt werden, z. B. die Nitate und Sulfate der Alkalimetalle vollständig ( $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Vollständig wird Ammoniumchlorid unter Ammoniakentwicklung durch Alkali- und Erdalkalimetallloxyde und -hydroxyde zersetzt (I. 434). Alkalicarbonate bilden damit Ammoniumcarbonat, selbst frisch gefülltes Calciumcarbonat löst sich in einer Salmiaklösung und beim Erwärmen entweicht Ammoniumcarbonat. Einige Metalloxyde bilden mit Ammoniumchlorid unter theilweiser Zer-

setzung desselben Oxychloride, mehrere Metallchloride direct Doppelchloride, z. B. Quecksilberchlorid, Platinchlorid u. a. Seine Umsetzung beim Zusammenreiben mit Natriumsulfat s. S. 107, die Bildung des sehr explosiven Chlorstickstoffs in seiner warmen wässrigen Lösung durch Chlor s. Bd. I. 450.

Zu erkennen ist Ammoniumchlorid ausser an seinen physikalischen Eigenschaften wie alle Ammoniumsalze (S. 162), sowie an seinen Reactionen auf Salzsäure (I. 230); seine Menge ist aus der des Ammoniumplatinchlorids zu berechnen, das aus einer gewogenen Menge Salz mit Platinchlorid darzustellen ist (I. 447), sowie aus der Menge des Silberchlorids, welches aus der wässrigen Lösung einer gewogenen Menge Salz mit Silbernitrat zu fällen ist (I. 230): 100 Th. Ammoniumplatinchlorid,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , = 24.0 Th., 100 Th. Silberchlorid,  $\text{AgCl}$ , = 37.27 Th. Ammoniumchlorid.

Zu prüfen ist Ammoniumchlorid auf brenzliche Stoffe: Sie verursachen eine trübe Lösung desselben in Wasser, und machen sich zugleich beim Kochen der Lösung durch ihren Geruch bemerkbar; auf feuerbeständige Stoffe: Sie bleiben beim Erhitzen des Ammoniumchlorids auf Platinblech zurück; auf Ammoniumsulfat: Es veranlasst die Fällung von Bariumsulfat beim Mischen der wässrigen Ammoniumchloridlösung (1:10) mit Bariumchlorid; auf Ammoniumbromid: Die mit einigen Tropfen Chlorwasser vermischte Ammoniumchloridlösung würde bei seiner Gegenwart freies Brom enthalten, einige damit geschüttelte Kohlenstoffsulfitropfen gelblich färben; auf Ammoniumsulfocyanat (das nach Warrington darin vorkommen soll): Der mit heissem Weingeist bereitete und filtrirte Auszug des Ammoniumchlorids hinterlässt eventuell das Sulfocyanat beim Verdunsten, die wässrige Lösung desselben färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung blutroth; auf Blei, Eisen: Sie würden sich aus der wässrigen Lösung nach Zusatz von Ammoniumhydrosulfid als schwarze Sulfide ausscheiden; auf Bariumsulfat (das durch Behandeln einer Sulfat enthaltenden Ammoniumchloridlösung mit Bariumchlorid gebildet sein kann und erst bei Concentration der Lösung ausscheidet): Es veranlasst trübe Lösung des Ammoniumchlorids in Wasser 1:4 (Biltz); auf Bariumchlorid: Die Lösung darf durch Schwefelsäure nicht gefällt werden, bei einem Bleigehalt auch nicht nach vorherigem Zusatz von basischem weinsauren Ammonium, in dem Bleisulfat löslich, Bariumsulfat unlöslich ist.

In grosser Menge wird Salmiak als Medicament verbraucht, innerlich in Lösungen, Pulvern und Latwergen gereicht gegen beginnende Fieber, bei Entzündungen häutiger, drüsiger Organe, der Schleimhäute in Luft-, Darm- und Harnorganen, äusserlich als gelinde reizendes, zertheilend wirkendes Mittel bei Drüsen und Geschwülsten. Er dient zur Darstellung von Ammoniak und Ammoniumsalzen, wird in der Färberei als Beizmittel, bei Metallarbeiten zum Löthen und Verzinnen gebraucht, wobei er Oxyde reducirt, das Metall theilweis in schmelzendes Chlorid verwandelt, eine blanke metallische Oberfläche erzeugt; im rohen Zustande wird er zuweilen als Düngemittel benutzt. In der analytischen Chemie wird er als Reagens verwendet; in der Pharmacie dient er unter anderem zur Bereitung eines nicht mehr häufig angewandten, aber in der Pharm. germ. aufgenommenen Präparates:

Eisensalmiak, Ammonium chloratum ferratum (Ammoniacum hydrochloratum ferratum, Ammonium muriaticum s. Sal ammoniacum martiatum). Ist ein Gemenge von Eisenchlorid mit Ammoniumchlorid; denn da sich ein Ammoniumferri-chlorid,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_{10}, 2\text{H}_2\text{O}$ , welches von Fritzsche durch Lösen von Ammoniumchlorid in überschüssiger concentrirter Eisenchloridlösung und Stehenlassen der Lösung neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke in granatrothen, rhombischen Krystallen erhalten ist, mit Wasser leicht zersetzt, so enthält das nach der Pharmakopoe bereite Präparat dieses Doppelchlorid wohl nie. Es wurde zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus durch Sublimiren eines Gemenges von calcinirtem Eisenvitriol und Salmiak erhalten, von mehreren Alchemisten „philosophische Säure“ genannt, 1787 von Schiller durch Eindampfen einer mit Salmiak vermischten Eisenchloridlösung zur Trockne gewonnen, später nach einigen Pharmakopoeen durch Sublimation einer Mischung von Eisenfeile und Salmiak, oder Eisenoxyd, Salmiak und Salzsäure dargestellt und Flores salis ammoniaci martiales genannt.

Die Pharm. germ. lässt die Lösung von 16 Th. Salmiak in 32 Th. Wasser mit 3 Th. Eisenchloridlösung gemischt in einer Porcellanschale im Wasserbade unter stetem Umrühren zur Trockne verdampfen und den Rückstand zu Pulver zerreiben. Das fortwährende Umrühren der Lösung sobald Salz abzuseiden beginnt bis zur vollständigen Trockne ist nothwendig, damit das Salz gleichmässig eisenhaltig wird; zu starkes Erhitzen des Salzes ist zu vermeiden, damit nicht in Wasser unlösliches Ferrioxychlorid entsteht; doch aber ist die Lösung möglichst rasch zu verdampfen, damit nicht zu viel Eisenchlorid durch das Ammoniumchlorid zu Eisenchlorür reducirt wird ( $3\text{FeCl}_6 + \text{NH}_4\text{Cl} = 6\text{FeCl}_2 + 4\text{HCl} + \text{NCl}_3$ ). Um die Bildung des letzteren möglichst zu beschränken ist es gut, die Menge des vorgeschriebenen Wassers zu vermindern, oder nach Biltz den gepulverten Salmiak nur mit der Eisenchloridlösung gemischt im Wasserbade unter Umrühren zur Trockne zu verdampfen. Eine Verbindung geht der Salmiak aber auch dann mit dem Eisenchlorid nicht ein, das Präparat ist nur ein Gemenge von Eisenchlorid und Ammoniumchlorid, von denen sich ersteres beim Uebergiessen mit etwas Wasser augenblicklich löst und weisses Ammoniumchlorid hinterbleibt.

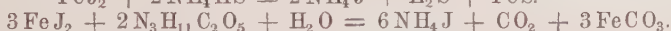
Orangenrothes, hygroskopisches, in Wasser vollständig lösliches Pulver, das beim Lösen seine orangenrothe Farbe bis zum letzten zu lösenden Theilchen behält, weil dem Ammoniumchlorid doch kleine Mengen von Ferrioxychlorid anhängen



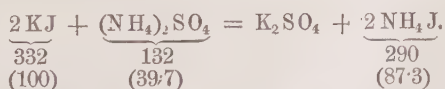
(Biltz), das eigenthümlich salzig, zugleich eisenartig schmeckt, sauer reagirt, 2·6 Proc. Eisen, = 7·5 Proc. Eisenchlorid enthält. Es soll im Dunkeln aufbewahrt werden, um die Zersetzung in Eisenchlorür im Licht zu verhüten, doch ist sie im zerstreuten Licht nur gering.

Der Eisengehalt des Präparates ist aus der Menge von Eisenoxyd zu berechnen, welches beim Glühen des aus der Lösung einer gewogenen Menge Salz mit überschüssigem Ammoniak gefällten Eisenhydroxyds erhalten ist und vom richtig bereiteten Salz 3·7 Proc. desselben betragen muss; auf Eisenchlorür ist es in wässriger Lösung (1:5) durch wenige Tropfen Kaliumferri-cyanidlösung zu prüfen, es würde eine Fällung von Turnbull's Blau veranlassen ( $3\text{FeCl}_2 + \text{K}_6\text{FeCy}_{12} = 6\text{KCl} + \text{Fe}_3(\text{FeCy}_{12})$ ).

Ammoniumjodid, Ammonium jodatum,  $\text{NH}_4\text{J}$ . Ist nicht in der Pharm. germ. aufgenommen, wird zuweilen als Medicament, sehr viel in der Photographie gebraucht. Es bildet sich beim Zusammentreffen gleicher Volume Ammoniak und Wasserstoffjodid, beim Neutralisiren wässriger Ammoniaklösung mit Jodwasserstoffsäure ( $\text{NH}_3 + \text{HJ} = \text{NH}_4\text{J}$ ), statt des Ammoniaks ist auch Ammoniumcarbonat zu verwenden; es entsteht beim Lösen von Jod in Ammoniumhydrosulfidlösung ( $\text{J}_2 + 2\text{NH}_4\text{HS} = 2\text{NH}_4\text{J} + \text{H}_2\text{S} + \text{S}$ ), bleibt beim Verdampfen der vom Schwefel abfiltrirten Lösung unter Umrühren zur Trockne zurück. Es ist auch beim Mischen einer Eisenjodürlösung (S. 18) mit einer etwas überschüssigen Menge Ammoniumhydrosulfid und Verdampfen der vom gefällten Eisensulfür abfiltrirten Lösung zur Trockne zu erhalten, statt des Ammoniumhydrosulfids ist auch Ammoniumcarbonat zu verwenden:



Jacobsen benutzt die Schwerlöslichkeit des Kaliumsulfats und die Leichtlöslichkeit des Ammoniumjodids in Weingeist zur Darstellung des letzteren, löst 100 Th. Kaliumjodid in möglichst wenig heissem Wasser, fügt dazu eine concentrirte wässrige Lösung von 40 Th. Ammoniumsulfat, dann das doppelte Volumen Weingeist. Das dadurch fast vollständig ausgeschiedene Kaliumsulfat wird abfiltrirt, das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen zur Trockne das Jodid:



Weisses, krystallinisches Pulver, besteht aus kleinen Würfeln, hat 2·5 spec. Gew., ist in Wasser und Weingeist löslich, sublimirt beim Erhitzen bei Luftabschluss unzersetzt, wird an der Luft nicht nur feucht, sondern färbt sich auch unter Ammoniak-

verlust durch frei werdendes Jod gelb. Um zuweilen schon bei seiner Darstellung gelb gewordenen Ammoniumjodid wieder weiss zu erhalten, wird seine concentrirte wässrige Lösung mit Ammoniumhydrosulfid bis zur Entfärbung vermischt und dann entweder gleich, oder nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels zur Trockne verdampft (Process s. oben).

Wird zu einer concentrirten wässrigen Ammoniumnitratlösung etwas Kalilauge, und dann in kleinen Portionen Jod gesetzt, so scheidet sich Ammoniumdijodid,  $\text{NH}_4\text{J}_2$ , als braunschwarze, leicht bewegliche Flüssigkeit ab, das sich in Weingeist, Aether, Kohlenstoffsulfid leicht löst, in trockner Luft in Ammoniak und Jod zerfällt, mit Wasser Ammoniumjodid, Wasserstoffjodid und Jodstickstoff (I. 451) giebt. Durch Sättigen einer concentrirten wässrigen Ammoniumjodidlösung mit Jod, oder durch Zusammenreiben von Ammoniumjodid mit Jod und wenig Wasser, Verdunsten neben Schwefelsäure entstehen dunkelbraune Prismen von Ammoniumtrijodid,  $\text{NH}_4\text{J}_3$ , die sich in wenig Wasser unzersetzt lösen, mit vielem Wasser versetzt sich zersetzen; sein spec. Gew. ist 3.749 (Johnson).

Zu prüfen ist das Ammoniumjodid auf Sulfate wie Ammoniumchlorid; auf Ammoniumchlorid wie Kaliumjodid auf Chlorid (S. 25), nur ist zum Fällen des Jods aus 1 Th. Ammoniumjodid nicht 1.1, sondern 1.2 Th. Silbernitrat zu nehmen; auf Schwefel: Er würde beim Uebergiessen des Salzes mit Wasser ungelöst bleiben; auf Jod: Die gelbliche wässrige Lösung eines jodhaltigen Salzes würde beim Schütteln mit einigen Tropfen Kohlenstoffsulfid diese violett färben; auf Eisen: Seine Anwesenheit verriethe sich durch die gelbliche Farbe des Salzes und einen durch Ammoniumhydrosulfid in seiner wässrigen Lösung entstehenden Niederschlag von Eisensulfür.

Ammoniumbromid, Ammonium bromatum,  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Es ist neuerdings als Medicament verwendet, kann in gleicher Weise wie das Jodid aus Brom und den entsprechenden Bromverbindungen gewonnen werden, ist auch direct aus Brom und Ammoniaklösung zu erhalten, in welcher sich ersteres unter Stickstoffentwicklung zu Ammoniumbromid löst:



Ist solche Lösung auch nach mässigem Erwärmen bleibend gelblich, so fügt man noch bis zur Entfärbung Ammoniak hinzu und verdampft sie im Wasserbade unter Umrühren zur Trockne.

Weisses, krystallinisches, aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver von 2.3 spec. Gew., scharf salzigem Geschmack, das sich leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist löst, an der Luft feucht und unter Freiwerden von Brom gelb wird.

Zu prüfen ist Ammoniumbromid auf Ammoniumchlorid wie Kaliumbromid auf Chlorid (S. 29); auf Brom: Die gelbliche wässrige Lösung eines bromhaltigen Salzes würde damit geschüttelte Kohlenstoffsulfitropfen gelb bis

gelbroth färben; auf Ammoniumsulfat, Schwefel, Eisen wie Ammoniumjodid.

Ammoniumfluorid,  $\text{NH}_4\text{Fl}$ , welches in der chemischen Analyse zur Zersetzung von Silicaten verwendet wird (I. 686), entsteht beim Zusammentreffen von trockenem Ammoniak mit Wasserstofffluorid, beim Erhitzen von Ammoniumchlorid mit Alkalifluorid neben Alkalichloriden, wird am einfachsten durch Neutralisiren wässriger Flusssäure mit Ammoniak und Verdampfen der Lösung in einer Platinschale zur Trockne erhalten. Bei einem oft vorkommenden Bleigehalt der Flusssäure wird sie ausser mit Ammoniak mit Ammoniumcarbonat und etwas Ammoniumhydro-sulfid neutralisirt, darauf die vom ausgeschiedenen Bleisulfid klar abzugießende Lösung eingedampft, nicht ohne zeitweilig das Ammoniak wieder als Carbonat hinzuzufügen, welches sie beim Verdampfen verliert. Weisses, aus hexagonalen Blättchen und Prismen bestehendes Pulver, das scharf salzig schmeckt, hygroskopisch ist, leichter als Salmiak in der Hitze flüchtig ist, Silicate leicht zersetzt, also in Glasgefässen nicht aufbewahrt werden kann.

Wird seine wässrige Lösung nicht über  $40^\circ$  erhitzt verdampft, so scheidet sie saures Ammoniumfluorid,  $\text{NH}_4\text{Fl}$ ,  $\text{HFl}$ , in farblosen, rhombischen, wenig hygroskopischen, leicht in Wasser löslichen und beim Erhitzen verdampfenden Prismen aus (Marignac).

Verbindungen des Ammoniums mit Sauerstoff oder Hydroxyl, ein Ammoniumoxyd,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , und Ammoniumhydroxyd,  $\text{NH}_4.\text{OH}$ , denen Kalium- und Natriumverbindungen entsprechen, sind bisher nicht isolirt, weil sie sich zu leicht in Ammoniak und Wasser zersetzen. Häufig wird die wässrige Lösung des Ammoniaks, der Salmiakgeist, als eine Lösung von Ammoniumhydroxyd aufgefasst. Leitet man Ammoniak in stark gekühltes Wasser, bis sein spec. Gew. 0.912 bei  $0^\circ$  beträgt (23 Proc. Ammoniak), so entspricht die Flüssigkeit der Formel  $\text{NH}_4.\text{OH}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ; sättigt man das Wasser mit Ammoniak zuletzt bei Abkühlung auf  $-10^\circ$ , so sinkt sein spec. Gew. auf 0.872 (32 Proc. Ammoniak), die Zusammensetzung der Flüssigkeit entspricht der Formel  $\text{NH}_4.\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei  $-40^\circ$  mit Ammoniak gesättigt erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Seitdem aber J. Thomson nachgewiesen hat, dass der Salmiakgeist keine Ammoniumhydroxydlösung, sondern eine Ammoniaklösung ist (I. 437), ist es mindestens zweifelhaft, ob die genannten Flüssigkeiten Hydrate des Ammoniumhydroxyds sind, obgleich für die Existenz eines Ammoniumhydroxyds allerdings eine Anzahl organischer Ammoniumbasen spricht, die als solches aufgefasst werden müssen, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Radicale ersetzt sind (s. organische Basen).

Von Oxyosalzen des Ammoniums, welche direct aus Ammoniak und den entsprechenden Säuren entstehen, finden folgende pharmaceutisch-chemische Verwendung:

Ammoniumsulfat, *Ammoniacum sulfuricum*,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $= (\text{ONH}_4)_2\text{SO}_2$ ; ist nicht in der Pharm. germ. aufgenommen, wird selten als Medicament, viel zur Gewinnung von Ammoniak und anderen Ammoniumsalzen gebraucht, zu diesen Zwecken fabrikmässig in grossen Mengen dargestellt. Es wurde 1595 von Libavius entdeckt, 1667 von Glauber in den Arzneischatz aufgenommen, Ende des 17. Jahrhunderts als *sal ammoniacum secretum Glauberi* viel als Abführmittel gebraucht. Als Mineral Mascagein genannt ist es in einigen vulkanischen Gegenden gefunden, gelöst ist es in den Borsäurefumarolen Toscanas (I. 661).

Ausser durch Neutralisiren des Ammoniaks mit Schwefelsäure bildet sich das Sulfat durch Zersetzung des Ammoniumcarbonats und -chlorids mit Schwefelsäure ( $2 \text{N}_3\text{H}_{11}\text{C}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{CO}_2$ ). Bei fabrikmässiger Darstellung des Salzes werden die ammoniakalischen Destillationsproducte stickstoffhaltiger organischer Stoffe, vor allem die der Steinkohlen, das Gaswasser, entweder mit Gyps zersetzt, oder mit Schwefelsäure neutralisirt, oder es wird aus ihnen, sowie aus Ammoniumsalzen oder stickstoffhaltige organische Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten, durch Erhitzen mit Kalk das Ammoniak ausgetrieben und dieses direct in Schwefelsäure eingeleitet (S. 165).

Nach einem W. Wallace ertheilten Patent wird die ammoniakhaltige Flüssigkeit in einen Thurm gepumpt, in dem sie beim Heruntersickern Hochdruckdampf begegnet; dieser treibt ihre flüchtigen Verbindungen (Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfid u. a.) in die Säure enthaltenden Sättigungsgefässe. Die hier entstehende Ammoniumsalzlösung wird dann in besonderen Kesseln mit Kalk zusammengebracht, das dabei frei werdende Ammoniakgas abermals durch den Thurm, aus diesem in Schwefelsäure geleitet, so eine Lösung von reinem Ammoniumsulfat erhalten. Es wird auch in Gasfabriken das Leuchtgas zur Reinigung von Ammoniak durch mit Schwefelsäure getränkte Koaksstücke in besonderen Apparaten geleitet, so eine Lösung von Ammoniumsulfat gewonnen. Die in der einen oder anderen Weise gewonnenen Lösungen werden in eisernen Pfannen verdampft bei Vermeidung zu hoher Temperatur, weil sonst die gelösten theerigen Stoffe noch mehr als sonst Ammoniumsulfat zu Thio-sulfat und Sulfid reduciren, die beide die Pfannen angreifen. Die genügend concentrirten Lösungen werden dann in Krystallisirbottiche abgelassen und geben beim Erkalten ein meist genügend reines Salz. Doch kann es durch Umkrystallisiren aus Wasser



für sich, oder nach Zusatz von Thierkohle, auch nach vorhergehendem Erhitzen unter Umrühren, wobei färbende und riechende Stoffe zerstört werden, reiner erhalten werden.

Ammoniumsulfat bildet durchsichtige, rhombische, mit 2 oder 6 Flächen zugespitzte Prismen, ist mit Kaliumsulfat isomorph, hat 1·77 spec. Gewicht bei 4°, schmeckt scharf salzig, schmilzt bei 140° und entwickelt dabei Ammoniak, giebt bei 280° auch Wasser und Stickstoff unter Sublimation von Sulfat und Sulfid. Beim Hindurchgehen seines Dampfes durch rothglühende Röhren zerfällt es zum Theil in Wasser, Stickstoff und Schwefel  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{S})$ . Es löst sich in Wasser, nicht in Weingeist, in wässrigem Weingeist nach Maassgabe seines Wassergehaltes. 100 Th. Wasser lösen nach Alluard:

| bei 0° | 10°   | 20°  | 30°   | 50°   | 70°   | 90°   | 100°           |
|--------|-------|------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| 71·0   | 73·65 | 76·3 | 78·95 | 84·25 | 89·55 | 94·85 | 97·5 Th. Salz. |

Die Lösung erfolgt unter Abkühlung; die neutral reagirende Lösung verliert beim Sieden etwas Ammoniak, reagirt daher hinterher schwach sauer.

Beim Lösen des Sulfats in warmer concentrirter Schwefelsäure bilden sich Ammoniumhydrosulfate, von denen eins,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , beim Erkalten in rhombischen Prismen auskrystallisirt.

Zu erkennen ist Ammoniumsulfat wie alle Ammoniumsalze (S. 162) und Sulfate (I. 407), zu prüfen wie Ammoniumchlorid auf brenzliche Stoffe, Blei und Eisen, ausserdem auf Ammoniumchlorid: Seine verdünnte wässrige Lösung darf durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Ammoniumnitrat, Ammonium nitricum,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $= \text{ONH}_4\cdot\text{NO}_2$ . Es findet als Medicament wenig Beachtung, ist in der Pharm. germ. nicht aufgenommen, dient aber zur Darstellung von Stickoxydulgas, das bei zahnärztlichen Operationen Verwendung findet. Es kommt in der Atmosphäre namentlich nach Gewittern, auch in den atmosphärischen Niederschlägen vor (I. 460), entsteht aus Ammoniak durch Ozon neben Ammoniumnitrit und Wasserstoffsuperoxyd (I. 290), bildet sich beim Einwirken concentrirter Salpetersäure auf viele Metalle neben deren Nitraten, wobei nascirender Wasserstoff einen Theil der Säure zu Ammoniak reducirt, dieses sich mit einem anderen zu Ammoniumnitrat vereinigt (I. 472).

Das von Glauber 1667 zuerst dargestellte Salz ist durch Neutralisation von Salpetersäure mit Ammoniak- oder Ammoniumcarbonatlösung und Verdampfen der Lösung im Wasserbade zur Krystallisation zu erhalten  $(\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3)$ . Auf 1 Th. Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. werden etwa 2 Th. 10procentige Ammoniaklösung bis zur schwach ammoniakalischen

Reaction der Mischung nöthig sein; die ausgeschiedenen Krystalle müssen nach dem Abwaschen mit wenig Wasser sogleich zwischen Fliesspapier getrocknet werden, da sie hygroskopisch sind.

Weisse, rhombische, gestreifte, biegsame Prismen, welche mit Kaliumnitrat isomorph sind; es hat 1·7 spec. Gew., schmeckt scharf salzig, löst sich in 0·5 Th. Wasser von 18°, fast in jeder Menge siedendem Wasser, die siedend gesättigte wässrige Lösung enthält 47·8 Proc. Salz und siedet bei 164°. Auch in Weingeist ist es leicht löslich. Beim Lösen in Wasser sinkt dessen Temperatur bedeutend, beim Lösen gleicher Theile Salz und Wasser von 10° auf — 15° (Rüdorff), daher seine Verwendung als Kühlmittel.

Ammoniumnitrat schmilzt und sublimirt gegen 200° erhitzt, zersetzt sich zwischen 230 bis 250° in Wasser und Stickoxydgas (I. 452), über 300° geht diese Zersetzung explosionsartig vor sich (Berthelot); bei Gegenwart von Platinschwamm erfolgt seine Zersetzung schon bei etwa 160°, dann aber entstehen Stickstoff, Wasser und Salpetersäure ( $5 \text{NH}_4\text{NO}_3 = 4 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HNO}_3$ ). Mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure gemischt und auf 150° erhitzt, zersetzt es sich in Wasser und Stickoxyd; löst man es in rauchender Salpetersäure (80 : 12), so entsteht unter Wärmeentwicklung eine bei 18° schmelzende krystallinische Verbindung,  $\text{NH}_4\text{NO}_3, 2 \text{HNO}_3$ , die bei gewöhnlicher Temperatur noch viel Ammoniumnitrat löst und damit gesättigt eine an der Luft nicht rauchende, ölige Flüssigkeit giebt,  $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{HNO}_3$ , die bei + 4° krystallinisch erstarrt (Ditte). Wirkt trocknes Ammoniakgas auf Ammoniumnitrat ein, so entstehen zwei Verbindungen,  $\text{NH}_4\text{NO}_3, 2 \text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NH}_3$  (Raoult). Seine Eigenschaft, auf rothglühendes Platinblech geworfen unter Lichterscheinung zu verpuffen, verdankt das Salz den Namen Nitrum flammans.

Zu erkennen ist Ammoniumnitrat wie alle Ammoniumsalze und Nitrate (I. 474), zu prüfen wie Ammoniumchlorid auf brenzliche Stoffe und Sulfat, ausserdem auf freie Säure: Seine wässrige Lösung muss neutral reagiren; auf Chlorid: Seine wässrige Lösung darf durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Ammoniumphosphat, Ammonium phosphoricum,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, = (\text{ONH}_4)_2\text{OH.PO}$ . Ist ein dem officinellen Natriumphosphat entsprechend zusammengesetztes Salz der Orthophosphorsäure (S. 118), einfach saures Ammoniumphosphat, Mono-hydroorthophosphat, oder Diammoniumorthophosphat. Es findet sich in einigen Guanosorten, wird durch schwache Uebersättigung einer erwärmten wässrigen Phosphorsäure mit Ammoniak und

Verdampfen der Lösung im Wasserbade zur Krystallisation erhalten ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ). Auf 5 Th. Phosphorsäure von 1.12 spec. Gew. werden 2 Th. 10procentige Ammoniaklösung nöthig sein; die Lösung muss beim Verdampfen ab und zu mit etwas Ammoniak immer wieder alkalisch gemacht und ziemlich weit verdampft werden, wenn nach ihrem Erkalten Salz auskrystallisiren soll. — Oder es wird officinelle 20procentige Phosphorsäure zur Hälfte eingedampft, auf 40 bis 50° abgekühlt, so lange mit Stückchen von Ammoniumcarbonat versetzt, bis sich kein Kohlendioxydgas mehr entwickelt, die Lösung auch nach längerem Erwärmen alkalisch reagirt; dann wird sie zur Krystallisation erkalten gelassen. Die in einer oder der anderen Weise erhaltenen Krystalle werden auf einem Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen der Mutterlauge bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur auf Fliesspapier ausgebreitet getrocknet.

Farblose, durchsichtige, monokline, tafelförmige Krystalle von 1.64 spec. Gewicht, die kühlend salzig schmecken, an feuchter Luft unter Ammoniakverlust in Dihydroammoniumphosphat,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , übergehen, beim Erhitzen schmelzen, endlich sich in Metaphosphorsäure, Ammoniak und Wasser zersetzen (I. 519):



Es ist in 4 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser, nicht in Weingeist löslich, seine Lösung reagirt schwach alkalisch, verliert beim Erhitzen Ammoniak, reagirt hinterher sauer, enthält dann ebenfalls Dihydroammoniumphosphat, das sich bei genügender Concentration und dem Abkühlen der Lösung in luftbeständigen, tetragonalen Prismen ausscheidet. Dasselbe Salz entsteht, wenn warme concentrirte Ammoniaklösung mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt wird, bis die Mischung nicht mehr durch Bariumchlorid gefällt wird; denn nur das Phosphat, nicht das Hydrophosphat wird durch Bariumchlorid gefällt, die frei werdende Salzsäure verhindert die Fällung von Bariumphosphat in letzterem Falle.

Löst man Ammoniumphosphat in concentrirter Ammoniaklösung bei 40° bis zur Sättigung derselben auf und lässt dann erkalten, oder nach Sestini's Vorschlage die Lösung in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk verdunsten, so krystallisirt Triammoniumphosphat  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ , in kurzen Prismen aus, die ziemlich luftbeständig sind, aber beim Sieden ihrer wässrigen Lösung unter Ammoniakverlust in Dihydroammoniumphosphat übergehen.

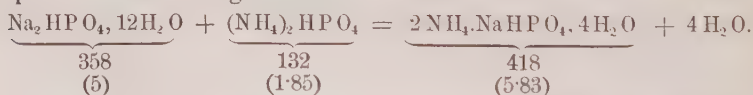
Zu erkennen ist Ammoniumphosphat wie Ammoniumsalze und wie Phosphorsäure (I. 522), zu prüfen ist es auf Dihydroammoniumphosphat, das

selten ganz darin fehlt, sich durch saure Reaction seiner wässrigen Lösung, durch einen grösseren Gehalt an Phosphorpentoxyd als 53·78 Proc. zu erkennen giebt; auf Ammoniumchlorid und -sulfat: Die mit Salpetersäure angesäuerte, verdünnte Lösung darf durch Silbernitrat, resp. Bariumchlorid nicht getrübt werden; auf Ammoniumnitrat: Dies veranlasst eine Entfärbung der mit Schwefelsäure vermischten und mit Indigolösung eben blau gefärbten Lösung beim Erwärmen; auf Eisen und Blei wie Ammoniumchlorid; auf Arsen: Die wässrige Lösung darf im Marsh'schen Apparat kein Arsenwasserstoffgas geben (I. 560).

Mit Natriumphosphat verbindet sich das Ammoniumphosphat zu einem in der chemischen Analyse zu Löthrohrreactionen viel gebrauchten Doppelsalz, dem

Ammoniumnatriumphosphat, Phosphorsalz,  $\text{NH}_4 \cdot \text{NaHPO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ . Es ist von den Alchemisten im 17. Jahrhundert durch Verdampfen des Harns erhalten, sal urinae genannt; Marggraf erkannte darin flüchtiges Alkali (Ammoniak), Proust 1775 auch Natron. Zum Unterschiede vom flüchtigen Laugensalz, dem Ammoniumcarbonat, sal urinae volatile, nannte man es sal urinae fixum, auch sal microcosmicum, weil man es vom Menschen, dem Repräsentanten des Makrokosmos stammend diesem gegenüber stellte. Es ist nicht schon im frischen Harn enthalten, sondern entsteht darin erst beim Faulen, wobei sein Harnstoff das Ammoniak liefert, welches mit dem schon vorhandenen Natriumhydrophosphat das Salz bildet. Daher auch sein Auftreten in einigen Guanosorten (Herapath).

Zur Darstellung des Salzes werden 5 Th. Natriumphosphat und 2 Th. Ammoniumphosphat in der genügenden Menge heissem Wasser gelöst, die Lösung wird zum Erkalten hingestellt; die darnach ausgeschiedenen Krystalle werden gesammelt, auf Fließpapier an der Luft getrocknet:



Oder es wird Phosphorsäure in zwei gleiche Theile getheilt, der eine erwärmt mit concentrirter Natriumcarbonatlösung neutralisirt, der andere ebenfalls erwärmt mit Ammoniaklösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt; beide Lösungen von Natriumphosphat und Ammoniumphosphat werden zusammengeworfen, die Mischung scheidet beim Erkalten das Salz aus. Für 100 Th. Phosphorsäure von 1·12 spec. Gew. werden 40 Th. 10procentige Ammoniaklösung und 30 Th. krystallisirte Soda hinreichen. Soll aus den Mutterlaugen noch Salz erhalten werden, so müssen sie durch Verdampfen concentrirt, dabei aber ab und zu mit etwas Ammoniak vermischet werden, da sie solches beim Erhitzen theilweis verlieren. Die von Berzelius angegebene Darstellung



des Salzes, 7 Th. Natriumphosphat und 1 Th. Ammoniumchlorid zusammen in 2 Th. siedendem Wasser zu lösen und das Salz auskrystallisiren zu lassen ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4\text{NaHPO}_4, 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ ) ist deshalb nicht sehr zu empfehlen, weil es schwer gelingt, das Salz ohne zu viel Verlust beim Abwaschen mit Wasser kochsalzfrei zu erhalten.

Wasserhelle, durchsichtige, monokline Prismen von 1·55 spec. Gew., welche kühlend salzig schmecken, in warmer Luft etwas verwittern, beim Erhitzen unter Aufblähen schmelzen, dabei Ammoniak und Wasser verlieren und Natriummetaphosphat geben (I. 525). Dies bildet eine wasserhelle, farblose Masse, eine Phosphorsalzperle, welche die Eigenschaft besitzt, verschiedene Metallverbindungen mit für sie charakteristischer Färbung aufzulösen, und deshalb zur Erkennung derselben bei analytischen Untersuchungen oft dargestellt wird.

Phosphorsalz löst sich in 6 Th. kaltem Wasser, die Lösung reagirt neutral.

Zu erkennen ist es an den Reactionen, welche die Lösung auf Ammoniak, Natrium, Phosphorsäure (I. 522) giebt; zu prüfen ist es auf alle Verunreinigungen, welche in Natriumphosphat (S. 122) und Ammoniumphosphat (S. 177) vorkommen können.

**Ammoniumcarbonat.** Die hypothetische zweibasische Kohlensäure kann theoretisch zwei Ammoniumsalze bilden, ausser diesen ist ein drittes bekannt:

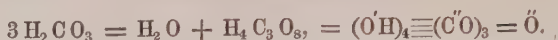
Neutrales Salz, Ammoniumcarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = (\text{ONH}_4)_2\text{CO}$ ;  
Saures Salz, Ammoniumhydrocarbonat,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{ONH}_4\text{OHCO}$ ;  
Anderthalbsaures Ammoniumcarbonat,  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 = (\text{ONH}_4)_4(\text{OH})_2(\text{CO})_3$ .

Keines dieser Salze ist das im Handel vorkommende, von der Pharm. germ. aufgenommene Ammoniumcarbonat. Dies ist nicht constant, sondern nach seiner Darstellung verschieden zusammengesetzt. Das unter den Destillationsproducten stickstoffhaltiger thierischer Stoffe auftretende Carbonat, das früher vorzüglich dargestellt wurde, nähert sich in seiner Zusammensetzung dem anderthalbsauren Ammoniumcarbonat, entspricht meistens der Formel  $(\text{NH}_4)_4\text{C}_3\text{O}_8$ , kann als eine Verbindung von 2 Mol. Ammoniumhydrocarbonat mit 1 Mol. Ammoniumcarbaminat, dem Ammoniumsalz einer nicht isolirten einbasischen Säure, der Carbaminsäure,  $\text{OH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CO}$ , (einer Kohlensäure, in der ein Hydroxyl (OH) durch eine Amidogruppe ( $\text{NH}_2$ ) ersetzt ist) angesehen werden:



Das Salz kann auch als das neutrale Salz einer vierbasischen Anhydrokohlensäure, einer Pyrokohlensäure, aufgefasst

werden, welche durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 3 Mol. hypothetischer Kohlensäure entstanden ist:



Ist aber das Ammoniumcarbonat des Handels, wie es jetzt fast allein geschieht, durch Sublimation beim Erhitzen eines Gemenges von Ammoniumsulfat oder -chlorid und Calciumcarbonat dargestellt, so entspricht seine Zusammensetzung mehr der Formel  $\text{N}_3\text{H}_{11}\text{C}_2\text{O}_5$ , es ist dann als Verbindung gleicher Moleküle Ammoniumhydrocarbonat und Ammoniumcarbaminat aufzufassen:



Die Pharm. germ. hat zwei Ammoniumcarbonate aufgenommen:

1) Kohlensaures Ammonium, Ammonium carbonicum (Flüchtiges Laugensalz, Reines Hirschhornsalz, Sal volatile siccum, Alkali volatile.) Dies schon im 13. Jahrhundert Raymundus Lullus bekannt gewesene Salz wurde zuerst aus gefaultem Harn nach dem Abdestilliren des flüssigen Theils als Sublimat erhalten, sal urinae volatile genannt; es ist in frischem Harn nicht schon enthalten, sondern es entsteht darin Ammoniumcarbonat erst beim Faulen aus dem darin enthaltenen Harnstoff unter Wasseraufnahme:



Später wurde es durch Destillation stickstoffhaltiger thierischer Stoffe überhaupt gewonnen, man verwandte dazu Knochen, Horn, auch Hirschhorn wie der Name des Salzes andeutet, meinte auch, dass diese Stoffe nicht dasselbe Salz lieferten, bis Dossie 1758 nachwies, dass alle jene thierischen Stoffe ein gleich gutes flüchtiges Laugensalz geben. Schon im 15. Jahrhundert hatte auch Basilius Valentinus dasselbe Salz beim Erhitzen eines Gemenges von Salmiak (Sal armoniac) und Potasche (Oleum tartari) erhalten; statt der letzteren wurde später Kreide angewandt. Die Zusammensetzung des Salzes ist namentlich von H. Rose, später von Deville, neuerdings von H. Vogler ermittelt worden.

Zur Gewinnung von Ammoniumcarbonat wird eine innige Mischung von 1 Th. gepulvertem Salmiak oder Ammoniumsulfat mit 2 Th. gepulverter Kreide in gusseiserne, cylinderförmige Retorten gebracht, die zu fünf in einem Ofen liegen und durch ein gemeinschaftliches Feuer anfangs mässig, später bis zur Rothgluth erhitzt werden. Die entwickelten Dämpfe gehen durch ein kurzes Rohr in zwei hinter einander liegende Bleikammern, in denen das Carbonat verdichtet wird; es entweicht

neben Wasserdampf etwas Ammoniak, das aus der zweiten Bleikammer durch einen Cylinder geleitet wird, in dem sich mit Schwefelsäure befeuchtete Koaks befinden, das hier also in Sulfat umgewandelt wird, Calciumchlorid resp. -sulfat hinterbleiben in den Retorten:



Aus unreinem Material dargestellt muss das Salz einer zweiten Sublimation in eisernen Töpfen mit bleiernen, cylinderförmigen Aufsätzen unterworfen werden. Man setzt vor dem Erhitzen etwas Wasser zu, damit das Sublimat durchscheinend wird, und lässt die hierzu von den Retortenöfen ausgehende Hitze nicht über 70° steigen. Das in die Bleiaufsätze sublimirte feste Carbonat wird nach dem Erkalten herausgeklopft und so gleich verschlossen aufbewahrt.

Ammoniumcarbonat bildet eine weisse, harte, trockne, durchscheinende, faserig-krystallinische Masse, die stark ammoniakalisch riecht, scharf laugenhaft schmeckt, bei 60° unzersetzt verdampft, beim Liegen an der Luft erst oberflächlich, dann nach innen fortschreitend zu einer weissen, undurchsichtigen, leicht zerreiblichen, geruchlosen Masse unter Verlust von Kohlendioxyd und Ammoniak verwittert, in Ammoniumhydrocarbonat sich verwandelt ( $\text{N}_3\text{H}_{11}\text{C}_2\text{O}_5 = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{CO}_2 + 2 \text{ NH}_3$ ). Es löst sich in 4 Th. Wasser von 15°, in 1·5 Th. von 65° unter Abkühlung, 30 Th. gepulvertes Salz und 100 Th. Wasser von 15·3° geben Lösung von 3·2° (Rüdorff). Doch zersetzt es sich in wässriger Lösung in Ammoniumhydrocarbonat unter Kohlendioxyd- und Ammoniakentwicklung, rasch beim Erhitzen der Lösung, nach anhaltendem Sieden derselben enthält sie kein Salz mehr. In Weingeist ist es schwer löslich, es bleibt Hydrocarbonat ungelöst. Seine wässrige Lösung (1:5), von Pharm. germ. als

Liquor ammonii carbonici bezeichnet, soll klar, farblos, vollständig flüchtig sein und 1·07 bis 1·074 spec. Gew. haben.

Ammoniumhydrocarbonat,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{ONH}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}$ , welches in einigen Guanosorten gefunden ist, im Wildunger Mineralwasser zu 0·000151 Proc. vorkommt (Fresenius), entsteht nicht nur beim längeren Liegen des Ammoniumcarbonats des Handels an der Luft, oder beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung, sondern auch beim Mischen der letzteren mit Weingeist, beim Sättigen derselben mit Kohlendioxydgas ( $\text{N}_3\text{H}_{11}\text{C}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 3 \text{ NH}_4\text{HCO}_3$ ), direct beim Zusammentreffen gleicher Volume Kohlendioxydgas, Ammoniak und Wasserdampf ( $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$ ).

Harte, glänzende, rhombische Prismen von 1·57 spec. Gew.,

welche sich an der Luft langsam unter Zersetzung verflüchtigen, bei 60° langsam in Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser zerfallen, in etwa 8 Th. Wasser von 15° löslich, in Weingeist unlöslich sind; seine wässrige Lösung entwickelt schon bei 36° Kohlendioxydgas.

Ammoniumcarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = (\text{ONH}_4)_2\text{CO}$ . Wird eine concentrirte wässrige Lösung des Carbonats des Handels mit Ammoniak gesättigt, so scheidet es sich als Krystallpulver ab, oder bleibt eine 30 bis 35° warme Lösung desselben Salzes in verdünnter Ammoniaklösung ruhig stehen, so scheidet sie es beim Erkalten in durchsichtigen, flachen Prismen ab  $(\text{N}_3\text{H}_{11}\text{C}_2\text{O}_5 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ .

Es ist ein wenig beständiges Salz, entwickelt fortwährend Ammoniak, nimmt aus feuchter Luft Wasser auf, verwandelt sich leicht unter Ammoniakentwicklung in Hydrocarbonat  $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3)$ , zerlegt sich schon bei 58° in Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser  $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$ .

2) Brenzliches kohlensaures Ammonium, Ammonium carbonicum pyro-oleosum (Hirschhornsalz, Sal volatile cornu cervi). Bei der Destillation der Knochen, in früheren Zeiten wurde auch Hirschhorn genommen, gewinnt man einen Theil des auftretenden Ammoniumcarbonats als festes Sublimat im Innern der Kühlgefäße und Vorlagen; aber es ist durchtränkt mit brenzlichen theerigen Stoffen, dem Knochenöl, riecht in Folge dessen stark brenzlich und sieht gelb bis gelbbraun aus. Dies Salz selbst, oder nachdem es mit Holzkohle gemischt einer Sublimation unterworfen war, wurde früher in der Pharmacie verwendet, es war das brenzliche Ammoniumcarbonat der Pharmacopoeen. Jetzt aber wird es kaum mehr gebraucht, statt dessen ein Präparat verwendet, das nach der Pharm. germ. durch inniges Verreiben von 32 Th. käuflichem Ammoniumcarbonat mit 1 Th. ätherischem Thieröl, dem flüchtigeren Theil des beim Destilliren der Knochen auftretenden Oeles, Oleum animale foetidum, erhalten wird. Es ist ein mechanisches Gemenge des Carbonats mit diesem Oel, ist anfangs ziemlich weiss, riecht brenzlich, ammoniakalisch, wird mit der Zeit gelb bis gelbbraun und löst sich mit gelblicher Farbe nicht ganz klar in Wasser. Seine wässrige Lösung (1:5), welche erst nach einigen Tagen filtrirt werden soll, ist von der Pharm. germ. als

Liquor ammonii carbonici pyro-oleosi aufgenommen; die Lösung soll klar, gelblich bis gelbbraun, vollständig flüchtig sein und 1.07 bis 1.074 spec. Gew. haben.

Zu erkennen ist Ammoniumcarbonat an seinen physikalischen Eigenschaften,



an den Reactionen, welche alle Ammoniumsalze und Carbonate auf Ammoniak resp. Kohlendioxyd geben. Zu prüfen ist es auf vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen, auf klare, farblose Löslichkeit in Wasser, ferner auf brenzliche Stoffe: Sie werden durch den Geruch namentlich nach dem Neutralisiren seiner Lösung mit Schwefelsäure erkannt; die mit Essigsäure neutralisirte Lösung des Salzes ist mit Silbernitrat unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure auf Ammoniumchlorid zu prüfen, und in gleicher Weise wie Ammoniumchlorid auf Ammoniumsulfat, Blei, Eisen (S. 169).

Anwendung findet Ammoniumcarbonat weniger direct als Medicament, aber indirect zur Darstellung anderer medicinisch benutzter Präparate; es dient als Riechsalz, weil es fortwährend Ammoniakgas entwickelt, als Zusatz zum Teig in der Feinbäckerei, um ihn bei seinem Verdampfen im Ofen zu lockern; es wird in der analytischen Chemie viel als Reagens verwendet.

Ammonium und Schwefel. Es ist ein Sulfid, ein ihm entsprechendes Hydrosulfid bekannt, die in der Analyse als Reagentien dienen, ausserdem existiren vier Polysulfide (I. 368):

|  |   |
|--|---|
| $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Ammoniumsulfid         | $\text{NH}_4\text{SH}$ Ammoniumhydrosulfid. |
| $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ Ammoniumdisulfid     | —   |
| $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ Ammoniumtetrasulfid  | —   |
| $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ Ammoniumpentasulfid  | —   |
| $(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$ Ammoniumheptasulfid. | —   |

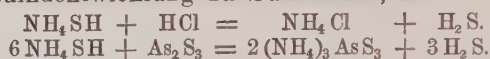
Ammoniumsulfid (Ammoniumsulfuret),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Entsteht beim Abkühlen eines Gemenges von 1 Vol. Wasserstoffsulfidgas und 2 Vol. Ammoniakgas auf  $-18^\circ$ , nach Engel und Moitessier auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber nicht bei  $45^\circ$  ( $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{S}$ ), ferner beim Erhitzen von Kaliumsulfid mit Salmiak und Einleiten der auftretenden Dämpfe in eine stark gekühlte Vorlage ( $\text{K}_2\text{S} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ ). Es bildet farblose, glänzende Krystalle, welche leicht Ammoniak verlieren und Hydrosulfid werden ( $(\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HS}$ ); es löst sich leicht in Wasser, seine farblose Lösung verliert leicht Ammoniak, löst Schwefel unter Bildung von Polysulfiden mit gelber Farbe. Eine Lösung von Ammoniumsulfid entsteht, wenn man Ammoniaklösung mit Wasserstoffsulfidgas sättigt, bis sie Magnesiumsulfatlösung nicht mehr trübt, also kein Ammoniak mehr enthält, welches Magnesiumhydroxyd ausscheiden würde, dann zu der erhaltenen Ammoniumhydrosulfidlösung noch so viel Ammoniaklösung zumischt, als ursprünglich angewandt war:



Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat),  $\text{NH}_4\text{SH}$ . Bildet sich beim Zusammenrühren gleicher Volume Wasserstoffsulfidgas und Ammoniakgas bei gewöhnlicher, oder nicht unter

— 10° sinkender Temperatur ( $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{SH}$ ). Es erscheint in zarten, farblosen Blättchen oder Nadeln, die schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, sich farblos in Wasser lösen. Eine wässrige Lösung wird durch Sättigen einer Ammoniaklösung mit Wasserstoffsulfid erhalten, für 2 Th. 10procentige Ammoniaklösung ist etwa das Wasserstoffsulfidgas zu entwickeln, was 1 Th. Eisensulfür mit 7 Th. verdünnter Schwefelsäure (1:5) zu liefern vermag.

Als Basen verbinden sich Ammoniumsulfid und -hydrosulfid mit Haloidsäuren und Oxyssäuren unter Wasserstoffsulfidgasentwicklung zu Salzen, mit Sulfosäuren bildenden Sulfiden unter Wasserstoffsulfidentwicklung zu Sulfosalzen, z. B.:



Beide fallen aus den Lösungen vieler Metallsalze Metallsulfide, sind deshalb wichtige Reagentien auf gewisse Metalle (I. 380). Verschieden ist das Verhalten der Ammoniumsulfidlösung gegen Metalle und Metalloxyde: Auf Silberpulver wirkt sie nicht ein, es wird kein Silbersulfid; mit Kupferspänen zusammengebracht entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas, während sich etwas Kupfer farblos löst und Kupfersulfür in dünnen, gestreiften, stark metallglänzenden, schwarzgrauen Nadeln abscheidet ( $\text{Cu}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$ ); mit Kupferoxyd zusammengebracht bildet sie ebenfalls Kupfersulfür neben Schwefel, welcher letzterer in der überschüssigen Ammoniumsulfidlösung sich löst ( $2\text{CuO} + 2(\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{CuS} + 4\text{NH}_3 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ ), es entsteht aber gleichzeitig ausscheidendes Kupfersulfid ( $\text{CuS}$ ) (Heumann). Beim Erwärmen der Ammoniumsulfidlösung mit Bleioxyd entsteht nur schwarzes, ausfallendes Bleisulfid, ohne dass Schwefel frei und gelöst wird ( $\text{PbO} + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{PbS} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd aber entsteht Bleisulfid, während Schwefel frei wird und sich im überschüssigen Ammoniumsulfid löst ( $\text{PbO}_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{PbS} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ ).

Ammoniumdisulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ . Entsteht beim Hindurchleiten eines Gemenges von Salmiak- und Schwefeldampf durch ein glühendes Rohr, verdichtet sich dabei in gut abgekühlten Vorlagen zu gelben, leicht zerfließlichen, in Wasser löslichen Krystallen.

Ammoniumtetrasulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ . Ist in der Mutterlauge des Pentasulfids nachgewiesen bildet schwefelgelbe Krystalle, die trocken oder in wässriger Lösung sich leicht zersetzen, namentlich bei Luftzutritt (Fritzsche).

Ammoniumpentasulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ . Wird in eine con-

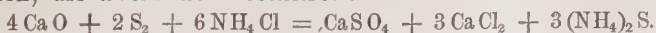
centrirte Ammoniumsulfidlösung so viel Schwefel wie möglich ist gelöst, die Lösung abwechselnd mit Ammoniak und Wasserstoffsulfdgas gesättigt, so krystallisirt aus ihr beim Abkühlen zuerst Pentasulfid aus, das durch nochmaliges Lösen in der auf 40° erwärmten Flüssigkeit und langsames Erkalten in orangenrothen, tetragonalen Prismen erhalten wird. Durch Wasser wird es in Disulfid und zähen Schwefel zersetzt, in feuchter und trockner Luft wird es verändert; in warmer trockner Luft geht es in Ammoniak, Ammoniumsulfid und

Ammoniumheptasulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$  über; letzteres hinterbleibt in rubinrothen Krystallen, ist das beständigste Polysulfid des Ammoniums, das für sich oder gelöst schwer durch Hitze oder Säuren zersetzt wird.

Alle Ammoniumpolysulfide werden wie Alkalipolysulfide durch Säuren unter Entwicklung von Wasserstoffsulfdgas, Bildung eines Ammoniumsalzes und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Eine Lösung verschiedener Ammoniumsulfide ist die

Flüchtige Schwefelleber (Beguins flüchtiger oder rauchender Schwefelgeist, *Hepar sulfuris volatil*, *Spiritus sulfuris volatil* s. *fumans Beguini*, *Liquor fumans Boylei*). Flüchtige Schwefelverbindungen des Ammoniaks haben die Alchemisten schon im 15. Jahrhundert durch Erhitzen von Schwefel, Kalk und Salmiak dargestellt, Beguin, Almosenier Ludwig's XIII. von Frankreich erhielt aus jenen Substanzen ein rothes Oel, das Berthollet als eine Verbindung von Ammoniak, Schwefel und Wasserstoffsulfid erkannte, von späteren Chemikern als Polysulfid des Ammoniums aufgefasst wurde.

Zur Darstellung dieses früher in einigen Pharmakopoen aufgenommenen Präparates wird ein Gemenge von 2 Th. Salmiak, 2 bis 3 Th. Kalk und 1 Th. Schwefel in einer Retorte erhitzt und das übergehende Oel für sich in einer gut gekühlten Vorlage gesammelt, oder direct aus dem Retortenhals in 2 Th. Wasser geleitet. Hierbei bildet der Kalk mit dem Schwefel Calciumsulfid und -sulfat, ersteres sogleich mit dem Ammoniumchlorid Calciumchlorid und Ammoniumsulfid, und letzteres verbindet sich theilweis mit mehr Schwefel zu Ammoniumpolysulfiden, die allein überdestilliren:



Das Destillat ist eine braune Flüssigkeit von durchdringendem hepatischen Geruch, die concentrirt an der Luft raucht in Folge einer Oxydation durch Sauerstoff. Sie löst beim Erwärmen Schwefel, wird dickflüssig, raucht dann aber nicht mehr; Säuren fallen daraus unter Wasserstoffsulfdgasentwicklung Schwefel.

## Barium. Baryum.

Ba. 137.

Dies zweiwerthige Metall, von dem kaum eine Verbindung als Medicament, wohl aber mehrere Salze in der analytischen Chemie und der Industrie verwendet werden, ist 200 Jahre später bekannt geworden, als das schon im Anfange des 17. Jahrhunderts beachtete Mineral Schwerspath, das vorzugsweise zur Darstellung von Bariumverbindungen dienende Bariumsulfat. Im Jahre 1602 entdeckte an ihm ein in Bologna lebender Schuster Vincentius Casciorolus die Eigenschaft, nach dem Glühen mit verbrennlichen Substanzen (Eiweis und Kohlenpulver) zu phosphoresciren (s. Bariumsulfid). Da das von ihm lapis solaris genannte Präparat in Bologna dargestellt, von dort hauptsächlich durch den Mathematiker Maginus versandt wurde, so erhielt es den Namen „Bologneser“ oder „Bononischer Leuchtstein“, das zu seiner Darstellung dienende Mineral aber den Namen Bologneserspath. Die Bestandtheile des letzteren blieben lange unbekannt. Wallerius hielt das Mineral um die Mitte des vorigen Jahrhunderts für eine Art Gyps, nannte es gypsum spathosum, Cronstedt bezeichnete es seiner Schwere wegen als marmor metallicum. Erst 1750 wies Marggraf darin Schwefelsäure nach, hielt aber die darin mit ihr verbundene Erde für Kalkerde und zählte das Mineral zu den Flussspathen.

Die Zusammensetzung des Minerals wurde erst ermittelt, nachdem Scheele 1774 bei der Untersuchung eines bariumhaltigen Braunsteins das in Wasser unlösliche schwefelsaure Salz einer neuen Erde erhalten hatte, das wie Bologneserspath durch Glühen mit Kohle und Alkali löslich gemacht werden konnte. Gahn wies 1775 darauf hin, dass mit dieser Erde die Schwefelsäure in dem Mineral verbunden sei; die Erde selbst nannte Bergmann ihrer Schwere wegen terra ponderosa, Guyton de Morveau 1779 aber barote (von βαρύς, schwer). Letzter Name ging später in baryt über, und als zu Anfange dieses Jahrhunderts aus dem Baryt ein Metall auf elektrolytischem Wege von Berzelius und Pontin freilich nur als Amalgam, von Davy 1808 aber isolirt war, da übertrug man den Namen Barium auf dies Metall, obgleich es in Verhältniss zu anderen Metallen gar nicht schwer war, nach Clarke's Vorschlage deshalb auch Plutonium genannt werden sollte.

Barium kommt nicht frei in der Natur vor, nur wenige



Verbindungen desselben treten auf, sind nicht sehr verbreitet. Das wichtigste Mineral ist Schwerspath,  $\text{BaSO}_4$ , der häufig rhombisch krystallisirt, auch faserig, körnig und derb vorkommt, für sich allein, oder in Begleitung von Bleiglanz und anderen Erzen bei Freiberg in Sachsen, Clausthal, Przibram in Böhmen auftritt; Witherit,  $\text{BaCO}_3$ , selten rhombisch krystallisirt, meist kugelige, derbe Aggregate mit drusiger Oberfläche bildend, kommt schon selten vor, noch seltener Barytocalcit,  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ , Barytocölestin,  $\text{RSO}_4$  ( $\text{R} = \text{Ba, Sr, Ca}$ ), Hartmanganerz oder Psilomelan,  $\text{RO} \cdot 2\text{MnO}_2$  ( $\text{R} = \text{Mn, Ba}$ ). Einen wesentlichen Bestandtheil bildet das Barium in mehreren Silicaten, z. B. im Harmatom,  $\text{R}_2\text{BaAl}(\text{SiO}_3)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{K, H}$ ), Brewsterit,  $\text{RH}_4\text{Al}(\text{SiO}_3)_6$  ( $\text{R} = \text{Ba, Sr}$ ); in anderen Silicaten kommt es nicht regelmässig, aber doch bis zu 2·5 Proc. vor, z. B. in Feldspathen der Oberpfalz, des bairischen Waldes (Wittstein), von Hohenfels in der Eifel (A. Mitscherlich), vom St. Gotthard (Abich), im Granit des Kinzigthales (Nessler, Th. Petersen). Daher sind öfter geringe Mengen im verwitterten Boden, im Thon, Mergel, Flussschlamm, aus denen es sogar gewisse Pflanzen aufnehmen, denn es ist in den Aschen vom Holz vieler Waldbäume von Forchhammer, speciell in der Buchenholzasche von Eckard und Bödecker aufgefunden. Endlich ist es auch in mehreren Mineralwässern, verhältnissmässig viel in dem der Kreuznacher Elisenquelle, sowie im Meerwasser enthalten; aus letzterem geht es hauptsächlich in einige Seepflanzen, weniger in die Seethiere über. Von Kirchhoff ist Barium auch in der Sonnenatmosphäre entdeckt worden.

Zur Gewinnung von Barium wird sein Oxyd oder Chlorid durch einen starken galvanischen Strom zerlegt. Bariumoxyd wird mit Wasser zu einen Teig angestossen, aus diesem ein Schälchen geformt, in dieses Quecksilber gebracht, das Ganze auf ein isolirtes Platinblech gestellt, welches mit dem + Pol einer Batterie in Verbindung steht. Wird der — Pol in das Quecksilber getaucht, so veranlasst der entstehende Strom die Ausscheidung von Sauerstoff am +, von Barium am — Pol, letzteres amalgamirt sich sogleich mit dem Quecksilber. Dies Amalgam wird dann in einem eisernen Rohr in Steinöldampf, also unter Sauerstoffausschluss erhitzt, Quecksilber destillirt ab, Barium hinterbleibt (Davy). — Oder: Bariumchlorid wird mit schwach salzsäurehaltigem Wasser zum Brei angerührt bei  $110^\circ$  der Einwirkung des galvanischen Stroms ausgesetzt. Bei hinreichender Stromstärke und der Anwendung eines amalgamirten Platindrahts als — Pol scheidet sich an diesem festes, silberweisses, krystallinisches Bariumamalgam ab. Es wird zur

Verhütung seiner Oxydation sogleich in einem ausgeglühten Kohlenschiffchen im Wasserstoffgasstrome erhitzt, dann bleibt das Barium als poröse, aufgeblähte, dunkel angelaufene Masse zurück, die in ihren Blasenräumen oft silberweisse, metallglänzende Flächen zeigt (Bunsen). Noch besser gelingt die Zersetzung des geschmolzenen Bariumchlorids, wenn bei der Einwirkung des galvanischen Stromes der — Pol aus einem zugespitzten, stricknadeldicken Eisendraht besteht und dieser nur eben unter die Oberfläche des geschmolzenen Chlorids eintaucht. Da das sich hier ausscheidende Barium durch einen dünnen Ueberzug von geschmolzenem Chlorid vor der Oxydation geschützt wird, so kann es in senfkorngrossen Kügelchen erhalten werden (Matthiessen).

Ausser durch Elektrolyse lässt sich Barium auch gewinnen beim Einwirken von überschüssigem Wasserstoff auf im Kohlentiegel in einer Knallgasflamme erhitztes Bariumoxyd ( $\text{BaO} + \text{H}_2 = \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ) (Clarke); beim Ueberleiten von Kaliumdampf über in einem Flintenlauf im Wasserstoffgase befindliches Bariumoxyd ( $\text{BaO} + \text{K}_2 = \text{Ba} + \text{K}_2\text{O}$ ), wobei hinterher das Metall mit Quecksilber ausgezogen, aus dem erhaltenen Amalgam wie angegeben das Barium dargestellt werden muss (Regnault); beim Erhitzen von Bariumoxyd oder Bariumjodid mit Natrium ( $\text{BaJ}_2 + \text{Na}_2 = \text{Ba} + 2\text{NaJ}$ ), bei Anwendung des Jodids unter Licht- und Wärmeentwicklung (S. Kern). Beim Eintragen von 4- bis 6procentigem Natriumamalgam (S. 88) in eine gesättigte auf  $93^\circ$  erhitzte Bariumchloridlösung entsteht Bariumamalgam neben Kochsalz; wird ersteres von der Flüssigkeit getrennt wiederholt in gleicher Weise mit Bariumchloridlösung zusammengebracht, endlich mit Wasser durchknetet, ausgewaschen, getrocknet und zur Entfernung überschüssigen Quecksilbers zwischen Leinen ausgepresst, so hinterbleibt ein festes, krystallinisches Bariumamalgam, das beim Destilliren in Steinöldampf Barium hinterlässt (Crookes). Das so gewonnene weisse, an der Luft leicht grau werdende, sich rasch oxydirende Barium ist aber nach Donath's Versuchen stets quecksilberhaltig (62 bis 77 Proc.); es soll nach ihm überhaupt Bariumamalgam selbst bei Weissgluth nicht ganz quecksilberfrei werden, mithin wohl das von Bunsen, Kern u. A. aus dem Amalgam dargestellte weisse Barium noch quecksilberhaltig gewesen sein.

Barium ist ein glänzendes, gelbliches, etwas hämmerbares Metall von 3.6 spec. Gew., schmilzt bei Luftabschluss in Rothgluth, schwerer als Gusseisen, destillirt aber nicht. An der Luft oxydirt es sich rasch, überzieht sich mit weissem Oxyd, verbrennt bei gelindem Erhitzen mit dunkelrothem, im Knall-

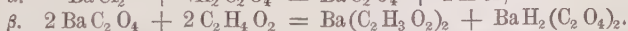
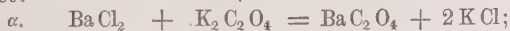
gasgebläse mit grünem Licht (Davy, Clarke). Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur ähnlich wie Natrium.

Zu erkennen ist Barium in seinen Verbindungen an der zeisiggrünen Färbung einer nicht leuchtenden Flamme, wenn in der Hitze schmelzbare und flüchtige Verbindungen mittelst Platindrahts in ihren äusseren Mantel gehalten werden; die grüne Färbung ändert sich beim Sehen durch ein grünes Glas in Blaugrün. Das Spectrum solcher Bariumflamme dient zur Erkennung kleinster Mengen Bariums (Bd. I. Spectraltafel 7): Es zeigt eine grosse Anzahl breiter einfacher und doppelter Linien in Roth, Gelb, Grün, zeichnet sich besonders durch zwei ziemlich scharf begrenzte Linien  $\alpha$  und  $\beta$  aus, die nahe den Fraunhofer'schen Linien E und b des Sonnenspectrums liegend selbst bei sehr geringen Mengen Barium zuerst erscheinen und zuletzt verschwinden; charakteristisch sind aber auch zwei gelbe Doppellinien  $\gamma$  und  $\delta$ , eine allerdings nicht scharf begrenzte gelbe Linie  $\epsilon$  und eine wieder scharf begrenzte  $\eta$  im Grün.

In Lösungen der Bariumverbindungen erzeugen Kalium- oder Natriumhydroxyd bei nicht zu grosser Verdünnung einen in Wasser löslichen, krystallinischen Niederschlag von Bariumhydroxyd ( $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Ba(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$ ), während Ammoniak die Lösungen nicht fällt; Natrium- oder Ammoniumcarbonat fallen daraus weisses Bariumcarbonat, letzteres Reagens wegen Entwicklung von Kohlendioxyd und durch dieses bedingte Löslichkeit des Niederschlages vollständig erst beim Erwärmen der Mischung, oder nach Zusatz von Ammoniak ( $3\text{BaCl}_2 + 2\text{N}_3\text{H}_{11}\text{C}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{BaCO}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2$ ); Natriumphosphat fällt aus neutralen Lösungen weisses Bariummonohydrophosphat, aus alkalischen Lösungen weisses Bariumphosphat:



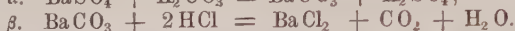
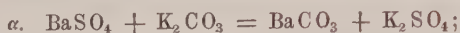
Beide Phosphate sind in Salzsäure, auch in Ammoniumchlorid löslich; Schwefelsäure oder Sulfate (selbst Strontiumsulfat) fallen aus den verdünntesten Lösungen weisses, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Bariumsulfat, das sich von dem unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden Bleisulfat durch Unlöslichkeit in basischem Ammoniumtartrat unterscheidet ( $\text{Ba(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HNO}_3$ ); Kieselfluorwasserstoffsäure fällt durchscheinendes, in Weingeist unlösliches Bariumkieselfluorid,  $\text{BaSiF}_6$ ; Kaliumchromat und Kaliumdichromat erzeugen gelben Niederschlag von Bariumchromat,  $\text{BaCrO}_4$ ; endlich giebt Kaliumoxalat in neutraler Bariumlösung einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist, aus der Lösung aber nach kurzer Zeit als krystallinisches Bariumhydroxalat ausscheidet:



Zur quantitativen Bestimmung des Bariums wird es gewöhnlich in Bariumsulfat, seltener in Bariumcarbonat übergeführt, aus deren Menge die des Bariums berechnet. Aus wässrigen und sauren Lösungen von Bariumsalzen kann das Barium direct mit Schwefelsäure als Sulfat gefällt werden; liegen Salze mit in der Hitze flüchtigen Säuren vor, so gehen sie schon beim Uebergiessen mit Schwefelsäure und Verdampfen der ganzen Mischung zur Trockne in Sulfat über. Aus neutralen oder ammoniakalischen Lösungen fallen Alkalicarbonate direct Bariumcarbonat, Bariumsalze organischer Säuren werden schon beim Glühen in Carbonat umgewandelt. Dagegen müssen in Wasser und Säuren unlösliche Bariumsalze zur Bestimmung ihres Bariumgehaltes erst in lösliche Verbindungen übergeführt werden. Das geschieht



durch Zusammenschmelzen einer gewogenen Menge derselben mit 3 bis 4 Th. einer Mischung von Kalium- und Natriumcarbonat (7:5) in einem Porzellantiegel, Uebergießen und vollständiges Aufweichen der erkalteten Schmelze mit Wasser, Abfiltriren des dabei entstandenen unlöslichen Bariumcarbonats, und sorgfältiges Auswaschen desselben auf dem Filter mit warmem Wasser. Die Lösung dieses Carbonats in Salzsäure ist dann zur weiteren Bariumbestimmung geeignet, das Carbonat auch direct schon dazu zu brauchen, z. B.:



Natürlich können diese Bariumbestimmungen nur mit Lösungen ausgeführt werden, welche andere, ebenfalls unlösliche Sulfate und Carbonate bildende Metallsalze nicht enthalten; es können auch nicht Lösungen dazu verwendet werden, welche citronensaure Alkalien oder Metaphosphorsäure enthalten, da diese die Ausfällung des Bariumsulfats und -carbonats verhindern.

Zur Bestimmung des Bariums als Sulfat wird eine gewogene Menge des Salzes in Wasser oder verdünnter Salzsäure gelöst, die nicht zu saure Lösung in einem Becherglase bis nahe zum Sieden erhitzt und dazu an einem Glasstab herablaufend erwärmte verdünnte Schwefelsäure in zur Fällung des Bariums genügender Menge gesetzt. Die Mischung wird noch kurze Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt, damit das gefällte Bariumsulfat hinterher sich rascher zu Boden senkt, beim Abfiltriren nicht durchs Filter geht. Nach dem Absetzen desselben wird nur die überstehende, fast klare Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter gegossen, der Niederschlag im Becherglase mehrere Male nach einander erst mit schwefelsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgekocht, endlich selbst auf das Filter gebracht und hier so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser durch Bariumchlorid nicht mehr getrübt wird, also schwefelsäurefrei ist. Dann wird die Menge des auf dem Filter gesammelten Bariumsulfats bestimmt wie Bd. I. 407 angegeben ist: 100 Th. Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , = 58.79 Th. Barium.

Bei Bariumsalzen von in der Hitze flüchtigen Säuren wird die Lösung einer gewogenen Menge mit wenig überschüssiger Schwefelsäure versetzt in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade eingedampft, überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen über einer Gasflamme fortgeschafft, und das zurückbleibende Bariumsulfat mässig geglüht. Für den Fall, dass hierbei aus organisch-sauren Salzen Kohle ausschied und sie einen Theil des Sulfats zu Sulfid reducirte, muss das zurückbleibende Sulfat noch einmal mit Schwefelsäure befeuchtet und abermals bis zum schwachen Glühen erhitzt werden, um dadurch das Sulfid wieder in Sulfat umzuwandeln: Gewicht der Schale mit Inhalt — Gewicht der Schale = Gewicht des Bariumsulfats.

Zur Bestimmung des Bariums als Carbonat wird die wässrige Lösung einer abgewogenen Menge Bariumsalz mit wenig Ammoniak und Ammoniumcarbonat (S. 189) in kleinem Ueberschuss vermischet einige Stunden an einem mässig warmen Ort stehen gelassen, dann das niedergefallene Carbonat abfiltrirt, auf dem Filter mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet. Es wird vom Filter in einen gewogenen Porzellantiegel abgerieben, das Filter zusammengelegt mit Platindraht unwickelt in einer Flamme verbrannt, die Filterasche zum Tiegelinhalt gelegt und das Ganze mit etwas concentrirter wässriger Ammoniumcarbonatlösung durchfeuchtet, um das beim Verbrennen des Filters durch Kohle aus anhängendem Carbonat entstandene Bariumoxyd wieder in Carbonat überzuführen. Dann wird der Tiegel bis zum gelinden Glühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des leeren Tiegels und 2 bis 3 mg für Gewicht der Filter-



asche = Gewicht des Bariumcarbonats,  $\text{BaCO}_3$ , von dem 100 Th. = 46.12 Th. Barium entsprechen.

Verbindungen des Bariums. Wie schon oben erwähnt nimmt Barium bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff auf, verbindet sich damit zu Oxyd. Bariumverbindungen werden aber nie aus dem schwer und kostspielig darzustellenden Metall, sondern hauptsächlich aus seinem Oxyd und Sulfid dargestellt, welche aus natürlich vorkommendem Carbonat und Sulfat, dem Witherit und Schwerspath, leicht und billig zu erhalten sind. Aus dem Oxyd sowie dem Sulfid entstehen durch Wasserstoffsäuren der Halogene Chlor-, Jod-, Brom- und Fluorverbindungen des Bariums neben Wasser resp. Wasserstoffsulfid; in Glühhitze wird Bariumoxyd durch Wasserstoffsulfidgas oder Schwefelkohlenstoffdampf in Bariumsulfid verwandelt, in Phosphordampf geht es in Phosphorbarium und Bariumphosphat über. Das Metall selbst aber bildet mit Säuren Salze, mit Quecksilber ein Amalgam, mit mehreren Metallen Legirungen: Aluminiumbarium entsteht bei der Reduction des Bariumoxyds mit überschüssigem Aluminium neben Aluminiumoxyd, mit Antimon, Wismuth, Zinn und Zink erhielt Caron Legirungen bei der Reduction von schmelzendem Bariumchlorid durch Natriumlegirungen dieser Metalle.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor, auch Cyan ist je eine Verbindung des Bariums bekannt.

Bariumchlorid, *Baryum chloratum* (Chlorbarium, Salzsaurer Baryt, *Baryta muriatica*),  $\text{BaCl}_2$ , krystallisirt  $\text{BaCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . Das einzige Bariumpräparat, welches noch zuweilen als Medicament verwendet wird und in der Pharm. germ. aufgenommen ist. Es wurde 1775 von Scheele aus Schwerspath gewonnen, als er ihn mit Kohle und Honig gemischt bei Luftabschluss glühete, das entstandene Sulfid in Salzsäure löste, aus dieser Chloridlösung mit Potasche Bariumcarbonat fällte und dessen Lösung in Salzsäure zur Krystallisation verdunsten liess. Marggraf, Trommsdorff und Driesen lehrten das Präparat in einfacherer Weise darzustellen, Westrumb empfahl seine Reinigung von Eisenchlorid und anderen in der Hitze flüchtigen Chloriden durch Glühen des Salzes vorzunehmen; um seine fabrikmässige Darstellung, seine mannigfache Verwendung in der Industrie, auch zur Darstellung anderer Bariumpräparate hat sich besonders Kuhlmann in Lille seit etwa 30 Jahren Verdienste erworben. Aber schon lange vorher ist es verwendet, als Reagens auf Schwefelsäure und lösliche Sulfate lehrte es Bergmann kennen, als Medicament ist es 1787 von Crawford angewandt und empfohlen worden.

Bariumchlorid entsteht aus erhitztem Bariumoxyd beim Einwirken von Chlor unter Sauerstoffentwicklung (Davy), beim Einwirken von Wasserstoffchlorid sogar unter Feuererscheinung neben Wasser (Chevreul); es entsteht aus dem Oxyd, Hydroxyd, Sulfid und Carbonat des Bariums beim Uebergiessen derselben mit Salzsäure, sogar Bariumsulfat wird in Wasserstoffchloridgas langsam Chlorid. Material zu seiner Gewinnung bieten Schwerspath und Witherit, welche dazu sehr fein gepulvert sein müssen.

1) Aus Schwerspath. a) Durch Ueberführung desselben in Bariumsulfid und dessen Zersetzung mit Salzsäure. Ein inniges Gemenge von 10 Th. Schwerspath und 2 Th. Steinkohlenpulver wird in einen hessischen Tiegel eingedrückt, zur Abhaltung der oxydirend wirkenden Luft eine Schicht Kohlenpulver darübergelegt, der Tiegel mit Deckel bedeckt, die Fuge zwischen Deckel und Tiegel bis auf eine kleine Oeffnung mit Lehm verstrichen, dann der Tiegel anfangs mässig, sehr bald stärker, zuletzt bis zur starken Rothgluth je nach der Menge 1 bis 3 Stunden in einem gut ziehenden Ofen erhitzt. Dabei entweicht Kohlendioxyd (Rivière), Bariumsulfid bleibt gemengt mit wenig Polysulfiden, Kohle und etwa 15 bis 30 Proc. unzersetzt gebliebenem Schwerspath zurück:



Nach vollständigem Erkalten des Tiegels wird sein Inhalt in etwa 40 Th. Wasser geschüttet und unter Umrühren soviel rohe Salzsäure in kleinen Portionen zu der entstandenen Lösung von Bariumhydroxyd und Bariumhydrosulfid gesetzt, bis die Mischung nur schwach, aber entschieden noch alkalisch reagirt:



Dazu:  $4\text{HCl}$



Die nun erst zu filtrirende Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert in einer Porzellanschale bis zur Krystallisation verdampft, die nach dem Erkalten darin ausgeschiedenen Bariumchloridkrystalle aber werden auf einem Glastrichter gesammelt, mit wenig Wasser abgewaschen und auf Fliesspapier ausgebreitet an der Luft getrocknet. Mutterlauge und Waschwasser geben bei weiterem Verdampfen noch etwas Salz.

Früher wurde der Schwerspath mit Holzkohlenpulver (4:1) gemischt geglühet, praktisch der Mischung vorher Harz und Mehl zugesetzt, welche beim Glühen fein vertheilte, den Schwerspath leicht reducirende Kohle lieferten. Berzelius empfahl auf 8 Th. Schwerspath 1 Th. Holzkohle, 2 Th. Colophonium und 2 Th. Mehl zu nehmen. Doch geht die Reduction in dieser Weise nicht leichter vor sich, als wenn das Pulver einer nicht

zu mageren Steinkohle verwendet wird, die Menge derselben braucht auch nicht grösser zu sein, da nach Rosenstiehl ein Ueberschuss von Kohle Baryt zurückhält, also die Ausbeute an Sulfid verringert. Dem entgegen empfahl G. Lunge auf 3 Th. Schwerspath 2 Th. Kohlenklein zu nehmen, und dieses Gemenge in einem besonderen Ofen unter fortwährendem Umkrücken bei reducirender Flamme 2 bis 3 Stunden zu erhitzen.

Recht gut kann man zur Umsetzung des Schwerspaths in Bariumsulfid einen Tiegel ganz entbehren, dabei sogar unter Ersparniss von Kohlen arbeiten. Man stellt nach Liebig's Vorschlage aus einem innigen Gemenge von 10 Th. Schwerspathpulver und 25 Th. Kohlenpulver mit Kleister von 1.25 Th. Mehl eine knetbare Masse dar, formt daraus fingerdicke Stangen, besser 6 bis 8 cm im Durchmesser haltende Kugeln, legt sie nach dem Austrocknen an einem mässig warmen Ort schichtenweis zwischen Kohlen, entzündet das Ganze, glühet sie  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden lang, nimmt sie dann entweder sogleich mit einer Zange heraus und wirft sie in Wasser, oder lässt sie liegen, bedeckt die Kohlen mit Asche, schliesst die Züge des Ofens, damit das gebildete Sulfid nicht wieder durch den Sauerstoff der Luft zu Sulfat oxydirt werden kann, und bringt sie nach dem Erkalten zerrieben in Wasser.

Das in einer oder der anderen Weise gewonnene kohlehaltige Bariumsulfid darf nicht mit überschüssiger Salzsäure vermischt werden, die Lösung muss schwach alkalisch bleiben; denn bei dem nie fehlenden Eisengehalt des Schwerspaths ist das gewonnene Sulfid eisenhaltig, beim Uebergiessen mit Wasser und überschüssiger Salzsäure würde die Lösung Eisenchlorür enthalten; bleibt sie aber alkalisch, so ist sie eisenfrei, denn unzer setzt gebliebenes Bariumhydrosulfid kann nicht neben Eisenchlorür gelöst sein, da sie sich gegenseitig zersetzen ( $\text{FeCl}_2 + \text{Ba(SII)}_2 = \text{FeS} + \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ). Erst die filtrirte, schwach alkalisch reagirende, eisenfreie Lösung wird mit reiner Salzsäure angesäuert und darnach von Bariumsulfid frei zur Krystallisation verdampft. Bei der Reduction des Schwerspaths mit Kohle wird auch das ihm fast stets beigemengte Strontiumsulfat zu Sulfid reducirt, dies hinterher durch Salzsäure als Chlorid gelöst. Leichter aber als Bariumchlorid in Wasser löslich, bleibt das Strontiumchlorid beim Auskrystallisiren des ersteren in der Mutterlauge; man muss diese nur soweit auskrystallisiren, als Tafeln von Bariumchlorid, nicht schon hexagonale Prismen von Strontiumchlorid anschliessen. Und um die Bariumchloridkrystalle ganz von dem ihnen nur oberflächlich anhaftenden Strontiumchlorid zu befreien, werden sie erst mit Wasser, dann aber

noch mit Weingeist abgewaschen, oder auch mit Weingeist befeuchtet einfach auf Fliesspapier ausgebreitet liegen gelassen; denn Strontiumchlorid ist in Weingeist löslich, Bariumchlorid nicht, die weingeistige Lösung des ersteren fliesst ab, oder zieht sich in das Fliesspapier, das Bariumchlorid bleibt rein zurück.

b) Durch Zersetzung des Schwerspaths mit Chloriden. Nach einer von Driesen 1803 angegebenen Methode wurden gleiche Theile Schwerspath und Calciumchlorid zusammengeschmolzen und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang geglühet, dabei Bariumchlorid und Calciumsulfat (Gyps) gebildet:

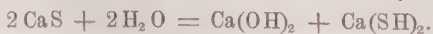


Die erkaltete gepulverte Schmelze wurde in 6 bis 8 Th. siedendes Wasser geschüttet, die Mischung aber nur einige Secunden umgerührt, dann sogleich auf ein nasses leinenes Colatorium gegossen, weil bei längerer Berührung die Bariumchloridlösung mit dem Calciumsulfat wieder Bariumsulfat bilden würde. Das zurückgebliebene Calciumsulfat wurde noch mit 2 Th. siedendem Wasser gewaschen, in dem es weniger als in kaltem löslich ist, dann die Gesamtlösung filtrirt zur Krystallisation verdampft. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde das Salz rein erhalten.

Duflos änderte diese Bereitungsweise dahin ab, dass er den beim Schmelzen entstehenden Gyps gleich durch Kohle in Calciumsulfid umwandelte ( $\text{CaSO}_4 + \text{C}_2 = \text{CaS} + 2\text{CO}_2$ ). Nach dieser sehr zu empfehlenden Methode wird ein Gemenge von 4 Th. Schwerspath, 2 Th. geschmolzenem Calciumchlorid, 1 Th. Kohle und 4 Th. Wasser in einem eisernen Kessel zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem bedeckten hessischen Tiegel anfangs gelinde, später sehr stark geglühet. Die Mischung kommt in breiigen Fluss, wird nach dem Aufhören der Kohlendioxydgasentwicklung erkalten gelassen, zerstoßen, mit 10 Th. kaltem Wasser ausgezogen, der unlösliche Rückstand noch einige Male mit Wasser ausgewaschen:



Die Schmelze besteht im Wesentlichen aus Bariumchlorid und Calciumsulfid; ersteres wird ganz in Wasser gelöst, von letzterem nur ein kleiner Theil, und auch dieser nicht unzersetzt, denn Calciumsulfid giebt mit Wasser schwer lösliches Calciumhydroxyd und gelöst werdendes Calciumhydrosulfid:



Wird daher die filtrirte Lösung, welche ihres Calciumhydrosulfids wegen eisenfrei sein muss (s. oben), mit reiner Salzsäure angesäuert, nach kurzer Zeit filtrirt und zur Krystallisation ver-

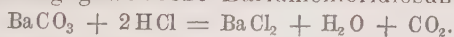


dampft, wobei man durch andauerndes Rühren der erkaltenden Lösung Krystallmehl zu erhalten sucht, so bleiben das entstandene Calciumchlorid, zugleich das etwa vorhandene Strontiumchlorid ihrer leichteren Löslichkeit in Wasser wegen in der Mutterlauge und beide werden dem auskrystallisirten Bariumchlorid durch Digeriren und Abwaschen mit Weingeist ganz entzogen. Durch Umkrystallisiren ist das Salz in grossen Krystallkrusten rein zu erhalten, es wird nur an der Luft getrocknet.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Bariumchlorids hat Kuhlmann in Lille statt des Calciumchlorids das bei der Chlor-entwicklung in Chlorkalkfabriken abfallende Manganchlorür angewendet, das ist dort vortheilhaft, wo die manganchlorürhaltigen Lösungen nicht wie jetzt häufig zur Wiedergewinnung von Braunstein benutzt werden (I. 209). Die freie Salzsäure dieser Manganchlorürlösung wird mit Kreide oder Witherit neutralisirt, die Lösung zum steifen Brei eingedampft, dieser mit Schwerspath und zerkleinerter Steinkohle in einem Flammofen erhitzt. Sobald bei fleissigem Umrühren das Gemenge einen festen Teig bildet, wird es mittelst eiserner Krücken in den heissesten Theil des Ofens gebracht, hier eine Stunde lang in Rothgluth erhalten. Geht Kohlenoxyd nicht mehr fort, so wird die halbflüssige Masse herausgezogen. Sie enthält im Wesentlichen Bariumchlorid, Mangan- und Eisensulfür, letzteres vom Eisenchlorid der Manganlösung entstanden, zugleich etwas Bariumthiosulfat. Sie wird einige Tage an der Luft liegen gelassen, dadurch gelockert, weil das Thiosulfat durch Sauerstoffaufnahme in Sulfat übergeht, dann mit warmem Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdampft, wobei in der Regel gleich reines Bariumchlorid entsteht. Enthält die Lösung nicht zersetztes Bariumsulfid (resp. Bariumhydro-sulfid), wodurch sie gelb erscheinen wird, so setzt man noch etwas reine Manganchlorürlösung zu, enthält sie diese im Ueberschuss, dann Bariumsulfid.

Statt des Calciumchlorids und Manganchlorürs ist auch der in den Stassfurter Abraumsalzen vorkommende Tachhydrit,  $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6, 12\text{H}_2\text{O}$ , im entwässerten Zustande zur Zersetzung des Schwerspaths zu verwenden, dabei entsteht neben Bariumchlorid und Calciumsulfid auch Magnesiumoxyd (R. Wagner).

2) Aus Witherit. Man digerirt längere Zeit 2 Th. fein gepulverten Witherit mit 2½ Th. roher Salzsäure, die vorher mit 5 Th. Wasser verdünnt war, und filtrirt die unter Kohlendioxydentwicklung gewonnene Bariumchloridlösung:



Da das Mineral stets eisenhaltig ist, so wird es die Lösung

auch sein. Um das Eisen aus ihr zu entfernen, wird sie mit etwas Chlorgas behandelt, damit sie das Eisen sicher als Chlorid enthält; dann wird sie mit einem kleinen Ueberschuss von künstlich dargestelltem Bariumcarbonat vermischt, damit durchgeschüttelt, dann mit dem ungelöst gebliebenen Bariumcarbonat auch das gefällte Eisenhydroxyd abfiltrirt:



Die filtrirte Lösung wird zur Krystallisation verdampft, Bariumchlorid krystallisirt aus, die leicht löslichen Chloride des Calciums und Strontiums, welche vorhanden sein können, bleiben in der Mutterlauge.

Reines Bariumchlorid wird, wenn auch nicht sehr einfach und billig, aus Carbonat erhalten, das durch Zusammenschmelzen und längeres Glühen eines Gemenges von 1 Th. Schwerspathpulver und 2 Th. gereinigter Potasche zugleich neben Kaliumsulfat entsteht, und bei wiederholtem Ausziehen der Schmelze mit siedendem Wasser ungelöst bleibt:



Wird dies mit der Vorsicht in Salzsäure gelöst, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt, so zersetzt dieser beim Durchschütteln mit der Lösung etwa gelöstes Eisenchlorid wie oben angegeben, und die darnach zu filtrirende eisenfreie Lösung lässt beim Verdampfen reines Bariumchlorid auskrystallisiren.

Bariumchlorid bildet weisse, durchscheinende, tafelförmige, oft drusenförmig vereinigte, rhombische Krystalle von 3·05 spec. Gew. (Schiff), ist geruchlos, schmeckt unangenehm bitter, salzig, wirkt in grösseren Gaben genommen wie alle Bariumsalze giftig. Es ist luftbeständig, beginnt bei 58° zu verwittern unter Verlust eines Moleküls Wasser, verliert bei 120° das zweite, schmilzt in starker Rothgluth, verliert dabei etwas Chlor, reagirt eines geringen Oxydgehaltes wegen nach dem Erkalten alkalisch; das wasserfreie Salz nimmt beim Liegen an der Luft allmählig wieder 2 Mol. Wasser auf, es giebt beim Erhitzen in darüber geleitetem Wasserdampf schon vor dem Schmelzen Wasserstoffchloridgas. In Wasser ist das Bariumchlorid löslich, nicht in absolutem Weingeist, wenig in wässrigem Weingeist, und in diesem auch nicht seinem Wassergehalt entsprechend (Gerardin); es löst sich wenig in salzsäurehaltigem Wasser, kaum in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure, erstere scheidet aus seiner wässrigen Lösung sogar das Salz aus, letztere fällt daraus Bariumnitrat (Karsten). 100 Th. Wasser lösen bei 0° = 38·5, bei 15° = 43·5, bei 105°, dem Siedepunkt einer gesättigten Lösung 77 Th. krystallisirtes Bariumchlorid,

nach Mulder bei  $5^{\circ} = 32.2$ , bei  $15^{\circ} = 34.5$ , bei  $100^{\circ} = 58.8$  Th. wasserfreies Salz. Die wässrige Lösung reagirt neutral, ist sie gesättigt, so gefriert sie bei  $-8.7^{\circ}$  (Rüdorff).

Zu erkennen ist Bariumchlorid ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an den für Bariumverbindungen (S. 189) und Salzsäure (I. 230) charakteristischen Reactionen; seine quantitative Bestimmung ist wie S. 189 angegeben auszuführen, seine Menge aus der des Bariumsulfats zu berechnen, welches aus der Lösung einer gewogenen Menge Salz gefällt wurde: 100 Th. Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , = 89.27 Th.  $\text{BaCl}_2$ , = 104.72 Th.  $\text{BaCl}_2$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ .

Zu prüfen ist es auf die Chloride des Strontiums, Calciums und Magnesiums: Bei ihrer Anwesenheit würde ein mit absolutem Weingeist bereiteter Auszug des zerriebenen, scharf getrockneten Salzes beim Verdunsten diese an der Luft zerfliesslichen Chloride hinterlassen; bei Anwesenheit von Strontiumchlorid würde der alkoholische Auszug beim Entzünden mit rother Flamme verbrennen, auch nach dem Verdunsten einen Rückstand hinterlassen, der gleichfalls eine nicht leuchtende Flamme roth färbte; bei Anwesenheit von Calciumchlorid würde ein Rückstand bleiben, dessen wässrige Lösung schwach mit Essigsäure angesäuert auf Zusatz von Ammoniumoxalat weisses Calciumoxalat ausschiede; bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid aber würde schon die wässrige Lösung des Bariumchlorids mit Ammoniak weisses, in Ammoniumchlorid lösliches Magnesiumhydroxyd ausscheiden; sie würde, nachdem aus ihr auf Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat Carbonate des Bariums, resp. des Strontiums und Calciums gefällt wären, nach dem Filtriren auf Zusatz von Natriumphosphat weisses Ammoniummagnesiumphosphat ausscheiden, sich also trüben. Auf Blei, Kupfer, Eisen, Mangan: Es darf die wässrige Lösung des Salzes weder durch Wasserstoff-sulfidgas, noch durch Ammoniumhydrosulfid gefällt werden.

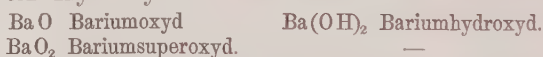
Als Medicament findet Bariumchlorid nur beschränkte Verwendung, dagegen grössere in der analytischen Chemie als Reagens, es ist in der Technik der Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Bariumpräparate, wird vielfach in der Industrie zur Verhütung von Kesselsteinbildung in Dampfkesseln gebraucht, weil es sich mit dem den Kesselstein zum Theil bildenden Gyps und Calciumcarbonat des Speisewassers zu gelöst bleibendem Calciumchlorid und unlöslichem Bariumsulfat resp. Bariumcarbonat umsetzt, die letzteren suspendirt bleiben.

Bariumjodid, Baryum jodatum,  $\text{BaJ}_2$ , krystallisirt  $\text{BaJ}_2$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  (J. Thomsen). Das wasserfreie Salz bildet sich unter Feuererscheinung beim Einwirken von Wasserstoffjodid auf glühendes Bariumoxyd neben Wasser ( $\text{BaO} + 2\text{HJ} = \text{BaJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), das wasserhaltige beim Lösen von Jod in wässriger Bariumhydroxydlösung (Barytwasser) neben Bariumjodat (S. 20), beim Lösen von Jod in wässriger Bariumhydrosulfidlösung (S. 21) [Henry], beim Lösen von Bariumcarbonat in der nach Pettenkofer's Methode dargestellten Jodwasserstoffsäure (I. 250). Das aus der eingedampften Lösung nach dem Erkalten auskrystallisirte Salz bildet grosse, farblose, rhombische,

an freier Luft zerfliessliche Krystalle von 3·67 spec. Gew. bei 20° (Leonard), die in trockner Luft verwittern, beim Erhitzen erst im Krystallwasser schmelzen, nach dessen Verdampfen zum zweiten Male schmelzen, dabei etwas Jod verlieren, beim Erkalten krystallinisch erstarren (H. Croft). Ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich, seine wässrige Lösung wird zur Darstellung von Kaliumjodid verwendet (S. 20); früher ist es zuweilen als Medicament dispensirt worden.

Bariumbromid, Baryum bromatum,  $\text{BaBr}_2$ , krystallisirt  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht beim Lösen von Brom in erwärmtem Barytwasser neben Bariumbromat ( $6\text{Br}_2 + 6\text{Ba}(\text{OH})_2 = 5\text{BaBr}_2 + \text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), beim Neutralisiren der Bromwasserstoffsäure mit Bariumoxyd, -hydroxyd, -sulfid, -hydrosulfid oder -carbonat neben Wasser resp. Wasserstoffsulfid oder Kohlendioxyd. Durch Verdampfen der Lösung wird es in wasserhellen, rhombischen, luftbeständigen Tafeln von 3·67 spec. Gew. bei 24° (Clarke) erhalten, welche bitter und herber als die des Chlorids schmecken, leicht in Wasser und Weingeist löslich sind.

Mit Sauerstoff bildet das Barium zwei Oxyde, dem einen entspricht ein Hydroxyd:



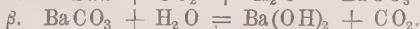
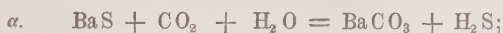
Bariumoxyd (Baryt, Baryterde),  $\text{BaO}$ . Scheele unterschied 1774 die Baryterde von der Kalkerde, nachdem er sie als Bestandtheil des Schwerspaths erkannt hatte, Bergmann nannte sie terra ponderosa. Es entsteht ausser durch Oxydation des Metalles an der Luft bei starkem Erhitzen von Bariumsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung ( $2\text{BaO}_2 = 2\text{BaO} + \text{O}_2$ ); beim Glühen gewisser Bariumsalze, des Bariumnitrats unter Entwicklung von Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (Brügelmann); bei andauerndem heftigen Weissglühen von Bariumcarbonat unter Kohlendioxydgasentwicklung ( $\text{BaCO}_3 = \text{BaO} + \text{CO}_2$ ) [Abich]; beim Glühen einer Mischung von Bariumcarbonat, Pech und Holzkohle in einem Flammofen und schliessliches Zuleiten von Sauerstoffgas auf die Ofensohle, wodurch die Kohle verbrennt, das erzeugte Kohlendioxydgas aber bei der hohen Temperatur nicht vom entstandenen Bariumoxyd aufgenommen wird (Tessié du Mothay); beim Weissglühen von Bariumsulfat in Wasserdampf unter Freiwerden von Schwefelsäure (Tilghmann). Leichter bildet es sich, aber es wird nicht rein erhalten, wenn ein Gemenge von Bariumnitrat und Eisenpulver (8 : 3) geglühet wird, wobei gleichzeitig Eisenoxyd entsteht (Artus); wenn Bariumcarbonat mit 10 Proc. Kohle gemengt stark geglühet wird, namentlich wenn die Mi-



schung mit Theer, Oel, Kleister zu einer plastischen Masse angestossen zu Kugeln geformt ist, und diese in einem Tiegel stark geglühet werden (Pelletier, Leplay und Dubrunfaut); ferner beim Glühen eines Gemenges von Bariumnitrat und -sulfat in einem, mit einem Brei von Schwerspathpulver und Wasser ausgestrichenen und darnach ausgetrockneten hessischen Tiegel unter einer Decke von Schwerspathpulver, wobei der Schwerspath das Schmelzen und Aufschäumen des Nitrats beim Glühen verhindert, die Zersetzung in höherer Temperatur ausgeführt werden kann (Mohr).

Bariumoxyd ist eine amorphe, grauweisse, poröse Masse von 5.72 spec. Gew. (Brügelmann), schmeckt stark alkalisch, ätzend, wirkt giftig, schmilzt erst in Weissgluth, nimmt bei gewöhnlichem Druck bei Dunkelrothgluth im Sauerstoffgasstrome Sauerstoff auf unter Bildung von Bariumsuperoxyd, giebt in Chlorgas geglühet Sauerstoff ab und wird Bariumchlorid, wird beim Glühen in Schwefeldampf Sulfat und Sulfid. Beim Uebergiessen mit Wasser verwandelt es sich unter starker Erhitzung und Volumvergrösserung in

Bariumhydroxyd (Barythdrat, Aetzbaryt),  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , das auch unter Wasseraustritt beim Erhitzen von krystallisirtem Bariumhydroxydhydrat im Silbertiegel entsteht ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ ), im Grossen dargestellt wird durch Ueberleiten von feuchtem Kohlendioxydgas über in Thonretorten erhitztes Bariumsulfid, welches durch Glühen eines Gemenges von Schwerspathpulver mit 25 Proc. Asphaltpech auf der Sohle eines Flammofens gewonnen ist und nicht nur durch Kohle, sondern auch durch sich entwickelnde Kohlenwasserstoffe aus dem Sulfat reducirt worden ist. Hier wird das erst entstehende Bariumcarbonat in derselben Retorte bei Rothgluth gleich durch den übergeleiteten Wasserdampf in Bariumhydroxyd verwandelt (Lenoir):

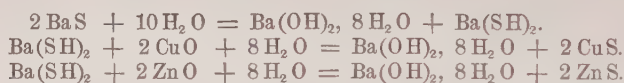


Bariumoxyd und Bariumhydroxyd lösen sich in Wasser:  
100 Th. lösen noch Rosenstiehl und Rühlmann

| bei 0° | 10°  | 20°  | 30° | 40°  | 50°   | 60°   | 70°  | 78.5°         |
|--------|------|------|-----|------|-------|-------|------|---------------|
| 1.5    | 2.22 | 3.48 | 5.0 | 7.36 | 11.75 | 18.76 | 31.9 | 85.0 Th. BaO. |

Die stark alkalisch reagirende Lösung, das Barytwasser, wird nicht durch Weingeist gefällt, überzieht sich leicht an der Luft mit einer weissen Schicht von Bariumcarbonat. Aus einer concentrirten heissen Lösung des Bariumoxyds oder -hydroxyds krystallisirt beim Erkalten

Bariumhydroxydhydrat,  $\text{Ba}(\text{OH})_2, 8 \text{H}_2\text{O}$ . Es scheidet sich in Krystallen ab, wenn eine erwärmte concentrirte wässrige Lösung von Bariumchlorid oder Bariumnitrat mit überschüssiger Natronlauge vermischt langsam erkaltet (Anfrye und d'Arcet), oder in siedende Natronlauge von 1·1 bis 1·15 spec. Gew. eine äquivalente Menge Bariumchlorid- oder Bariumnitratpulver eingetragen, die siedende Lösung filtrirt wird und erkaltet ( $\text{BaCl}_2 + 2 \text{NaOH} + 8 \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2, 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaCl}$ ) (Mohr); ferner wenn eine heisse wässrige Lösung von Bariumsulfid erkaltet, wobei Bariumhydrosulfid gelöst bleibt (S. 192). Im Grossen wird es gewonnen durch Kochen von Bariumsulfidlösung mit Kupferoxyd (d'Arcet), oder mit Zinkabfällen, welche aus Zink und Zinkoxyd bestehen (Nickles), auch mit Zinkhydroxyd, mit käuflichem Zinkweiss (Zinkoxyd) (Rosenstiehl), bis eine Probe der Flüssigkeit kein Sulfid mehr enthält, durch Bleilösung nicht mehr braun gefärbt wird; die heiss filtrirte Lösung wird zur Krystallisation verdampft und erkalten gelassen, darnach das auskrystallisirte Hydroxyd gesammelt:



Auch aus Witherit wird es dargestellt. Dieser wird in kleinen Stücken in Thonretorten rothglühend mit Wasserdampf zusammengebracht, wobei Kohlendioxyd entweicht. Bariumhydroxyd hinterbleibt; der Inhalt der Retorte wird nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung zur Krystallisation hingestellt (Lenoir):



Oder es wird ein Gemenge von 12 Th. Schwerspathpulver, 5 Th. Steinkoble oder Theerasphalt und 6 Th. Kreide in einem Tiegel geglühet, es entsteht unter Entweichen von Kohlendioxydgas Calciumsulfid und Bariumoxyd: letzteres wird beim Ausziehen der Masse mit heissem Wasser als Hydroxydhydrat gelöst, dies krystallisirt beim Erkalten des heiss filtrirten Auszuges aus (Lenoir):



Das Bariumhydroxydhydrat bildet wasserhelle, tetragonale Prismen und Tafeln von 1·55 spec. Gew. (Filhol), die in trockener Luft verwittern, allmähig 7 Mol. Wasser verlieren, bei 78·5° schmelzen (Rosenstiehl und Rühlmann), bei Rothglühhitze auch das letzte Mol. Wasser verlieren und ruhig schmelzendes

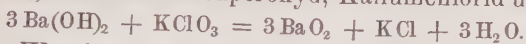
Bariumhydroxyd hinterlassen. Es ist in 20 Th. kaltem, in 2 Th. siedendem Wasser löslich.

Zu erkennen sind Bariumoxyd und -hydroxyd an ihren physikalischen Eigenschaften, den Reactionen auf Barium, welche ihre Lösung in Salzsäure giebt, zu prüfen sind sie auf Oxyde resp. Hydroxyde des Strontiums und auf Eisen in salzsaurer Lösung, wie die Lösung des Bariumchlorids (S. 197).

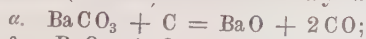
Anwendung finden Bariumoxyd und -hydroxyd, auch Barytwasser, bei der Darstellung vieler chemischer Präparate, das Barytwasser in der chemischen Analyse zur Bestimmung von Kohlendioxyd (I. 729); für dessen Absorption ist auch das Hydroxyd ganz besonders geeignet, wenn man es nach Claesson gelinde erhitzt, bis es ganz trocken geworden ist, es dann in bohnergrossen Stücken auf Fliesspapier legt, und jedes Stück mit 2 bis 4 Tropfen Wasser befeuchtet, bis das Papier feucht wird. Aetzbaryt findet auch in Zuckersiedereien Verwendung, um aus Rübensaft den Zucker in ein in Wasser schwer lösliches Bariumsaccharat umzuwandeln, das dann in Wasser vertheilt durch Kohlendioxyd zersetzt wird und eine reine Zuckerlösung giebt, während das entstandene gefällte Bariumcarbonat wieder zur Gewinnung von Aetzbaryt gebraucht wird (G. Lunge).

Bariumsuperoxyd, Bariumdioxyd,  $\text{BaO}_2 = \text{O} > \text{Ba}$ .

Wurde von Gay-Lussac und Thénard zuerst 1810 beim Ueberleiten von trockenem Sauerstoff über schwach glühendes Bariumoxyd erhalten, entsteht auch beim Ueberleiten von Luft über rothglühendes Bariumhydroxyd unter Austritt von Wasser (Boussingault). Streuet man auf 1 Th. schwach glühendes Bariumhydroxyd nach und nach 4 Th. Kaliumchlorat, so bildet sich unter Erglügen Bariumsuperoxyd, Kaliumchlorid und Wasser:



Durch Waschen der Masse mit Wasser wird das Chlorid gelöst, das Superoxyd in Bariumsuperoxydhydrat umgewandelt (s. unten), das beim Trocknen im luftverdünnten Raum sein Krystallwasser verliert, reines Superoxyd hinterlässt (Liebig und Wöhler). Im Grossen wird es dargestellt durch Erhitzen eines Gemenges von Bariumcarbonat und Kohle in einem Flammofen und weiteres Erhitzen des dabei entstehenden, mit Kohle gemengten Bariumoxyds im Sauerstoffgase, wobei die Kohle verbrennt, Bariumsuperoxyd entsteht (Tessié du Mothay und Maréchal):



Bariumsuperoxyd ist ein weisses Pulver, schmilzt in heller Rothgluth und giebt Sauerstoff ab, wird zu Bariumoxyd, das bei schwachem Glühen namentlich aus feuchter Luft wieder

Sauerstoff aufnimmt (I. 279). Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es, unter 50 bis 60° entwickelt sich Ozon und Wasserstoff enthaltender Sauerstoff, über 60° aber nur Sauerstoff (Houzeau) (I. 289). Viele verbrennliche unorganische und organische Stoffe oxydirt es sehr leicht, so dass man es mit Vortheil zum Einäschern schwer verbrennlicher Stoffe verwenden kann. Mit Wasserstoffsuperoxyd verbindet es sich zu einer Verbindung,  $\text{BaO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ , die sich leicht in Bariumsuperoxyd, Wasser und Sauerstoff zersetzt (Schöne). Mit Wasser übergossen nimmt es dieses auf, verbindet sich damit zu krystallinischem

Bariumsuperoxydhydrat,  $\text{BaO}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ , dessen Darstellung aus käuflichem Superoxyd Bd. I. 341 angegeben ist. Es ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich allmähig unter Wasser unter Sauerstoffentwicklung (Schöne), muss daher frisch bereitet zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden (I. 341), geht beim Trocknen im luftverdünnten Raum in Bariumsuperoxyd über.

Oxysalze des Bariums. Sie sind theilweis in Wasser löslich. In Wasser lösliche Bariumsalze entstehen beim Zusammentreffen der betreffenden Säuren mit dem Oxyd, Superoxyd, Sulfid und Carbonat des Bariums, in Wasser unlösliche durch wechselseitige Zersetzung der löslichen in ihrer Lösung mit den Alkalisalzen der betreffenden Säuren. Die in Wasser löslichen Bariumsalze werden aus ihren Lösungen durch concentrirte Salz- oder Salpetersäure krystallinisch abgeschieden, da sie in diesen Säuren unlöslich sind. In Wasser und Säuren unlösliche Salze werden durch Zusammenschmelzen mit Alkalicarbonaten in Bariumcarbonat verwandelt, das sich durch Säuren dann zersetzen lässt und dann lösliche Salze giebt. Nicht als Medicament werden die Bariumsalze der Oxysäuren verwendet, einige derselben dienen aber zur Darstellung chemisch wichtiger Verbindungen, werden als Reagentien in der chemischen Analyse gebraucht, und finden in der Technik Verwendung.

Bariumchlorat,  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2, \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ . Ist das Salz der einbasischen Chlorsäure, dient zur Darstellung derselben, seine Bereitung ist Bd. I. 347 angedeutet. Wasserhelle, monokline Prismen von 2.98 spec. Gew., die herbe stechend schmecken, bei 120° ihr Krystallwasser, bei 250° Sauerstoff und etwas Chlor abgeben, über 400° schmelzen, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen blitzähnliches Leuchten veranlassen. Es ist leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich, die weingeistige Lösung brennt beim Entzünden mit grüner Flamme (Wächter).

Bariumjodat,  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2, \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2\text{Ba}(\text{JO}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ , das



Salz der einbasischen Jodsäure, dient zur Darstellung derselben, seine Darstellung ist Bd. I. 350 angegeben. Weisses, körniges Pulver, oder aus heisser Salpetersäure krystallisirt, kleine glänzende, monokline Krystalle, die bei  $130^{\circ}$  ihr Krystallwasser verlieren, bei weiterem Erhitzen Sauerstoff und Jod abgeben, auf glühende Kohlen geworfen nicht verpuffen, in concentrirter Salzsäure mit dunkelgelber Färbung unter Chlorentwicklung löslich sind. Es ist schwer in Wasser löslich; 1 Th. löst sich in 3333 Th. Wasser von  $18^{\circ}$ , in 625 Th. siedendem Wasser (Gay-Lussac), das wasserfreie in 3018 Th. Wasser von  $13.5^{\circ}$  und 681 Th. siedendem Wasser (Kremers).

Bariumbromat,  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 \text{Ba}(\text{BrO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ist ebenfalls das Salz der einbasischen Bromsäure, kann zur Darstellung der letzteren dienen (I. 348); bildet sich beim Zusatz von überschüssigem Brom zu Barytwasser neben Bariumbromid (S. 198), scheidet sich ziemlich vollständig aus, während das letztere gelöst bleibt, bildet sich ferner beim Mischen siedender wässriger Lösungen von 100 Th. Kaliumbromat und 74 Th. krystallisirtem Bariumchlorid, wobei es ausfällt ( $2 \text{KBrO}_3 + \text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ). Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ist das Bromat rein zu erhalten. Es bildet kleine, sehr glänzende, monokline Krystalle, die mit denen des Bariumchlorats isomorph sind (Rammelsberg); es verliert erst über  $200^{\circ}$  erhitzt sein Krystallwasser ganz, geht bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung und stürmischer Entwicklung von Sauerstoff und etwas Brom in Bariumbromid über. Auf glühende Kohlen geworfen verpufft es mit grüner Flamme, concentrirte Salz- oder Schwefelsäure zersetzen es unter Freiwerden von Brom. 1 Th. löst sich in 130 Th. kaltem, in 24 Th. siedendem Wasser (Rammelsberg).

Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4 = \text{O}_2 \text{Ba} \cdot \text{SO}_2$ . Von allen Bariumsalzen kommt dies neutrale Salz der zweibasischen Schwefelsäure am häufigsten in der Natur vor als Schwerspath oder Baryt, erscheint in weissen, röthlich- bis grauweissen, selbst braunen rhombischen Prismen oder Tafeln, auch in derben, dichten, faserigen, körnigen Massen (S. 187). Schwerspath hat 4.468 spec. Gew. (H. Rose), schmilzt schwer beim Erhitzen, bleibt in Rothgluth unverändert, verliert erst im Schmelzraum einer Gasflamme, in der das Leuchtgas gerade die zu seiner Verbrennung nöthige Menge Luft beigemengt enthält, die Temperatur durchschnittlich  $2300^{\circ}$  ist, etwas Schwefeltrioxyd, zeigt auch deshalb hinterher alkalische Reaction (Bunsen). Es wird beim Glühen mit Kohle, im Wasserstoffgase und Kohlenoxydgase zu Sulfid reducirt (S. 192), zersetzt sich beim Zusammenschmelzen mit mehreren

Metallchloriden unter Bildung von Bariumchlorid (S. 194), und wird beim Zusammenschmelzen mit Alkalicarbonaten ganz oder theilweis je nach deren Menge in Bariumcarbonat verwandelt, am vollständigsten, wenn 1 Th. mit 2 Th. Kalium- oder Natriumcarbonat, oder 3 Th. eines Gemisches beider (7 : 5) geschmolzen wird:



Fein gemahlener Schwerspath wird hauptsächlich die angegebenen Zersetzungen benutzend zur Darstellung anderer Bariumpräparate verwendet; er wird aber auch dem Bleiweiss und andern Farben häufig zugesetzt, obgleich er für sich nicht als Malerfarbe dienen kann, denn er besitzt bei seiner stets krystallinischen Beschaffenheit keine Deckkraft. Da aber künstlich dargestelltes Bariumsulfat eine vorzüglich deckende Malerfarbe giebt, wird es dazu in grosser Menge dargestellt und verbraucht, als Permanentweiss, Blanc fixe, in den Handel gebracht.

Bariumsulfat bildet sich, wenn Schwefeltrioxyd dampfförmig über erwärmtes Bariumoxyd fortgeht ( $\text{BaO} + \text{SO}_3 = \text{BaSO}_4$ ) (Bussy); es entsteht beim Zusammentreffen von Bariumoxyd mit Schwefeltrioxyd von  $25^\circ$ , mit rauchender Schwefelsäure, mit einer wenig Wasser enthaltenden Schwefelsäure, dagegen nicht mit ganz wasserfreier Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (Kuhlmann). Leicht ist es aus wässrigen Lösungen von Bariumsalzen durch Schwefelsäure oder Sulfatlösungen zu fällen, z. B. aus Bariumchloridlösung durch Schwefelsäure oder Natriumsulfat:



Das Permanentweiss wird gewöhnlich durch Füllen einer Bariumchloridlösung mit Schwefelsäure dargestellt. Da die Feinheit des niederfallenden Sulfats von der Concentration und Temperatur der Lösungen abhängig ist, aus kalten, mässig concentrirten Lösungen ein viel feineres Sulfat fällt, als aus heissen, concentrirten, so wird am besten nach Kuhlmann eine wässrige Lösung des Bariumchlorids von 1.19 spec. Gew. mit verdünnter Schwefelsäure von 1.25 spec. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur ganz ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser durch Absetzen und Decantiren vollständig ausgewaschen, dann der fest abgesetzte Niederschlag auf Leinen gebracht und nach dem Abtropfen feucht aufbewahrt.

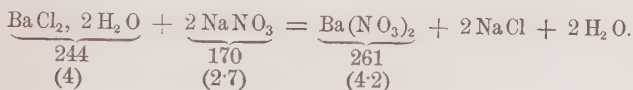
Gefälltes Bariumsulfat ist ein feines, weisses Pulver von 4.53 spec. Gew. (G. Rose), das bei längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure krystallinisch wird (Sénarmont), ist wie Schwerspath in Wasser und verdünnten Säuren so gut wie unlöslich, mit Ausnahme von Metaphosphorsäure, welche es löst,

es aber bei ihrer Umwandlung in Orthophosphorsäure wieder krystallinisch ausscheidet (Scheerer und Drechsel).

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Bariumsulfat theilweis wie mehrere andere Bariumsalze, namentlich beim Erwärmen, als Bariumhydrosulfat,  $\text{BaH}_2(\text{SO}_4)_2$ , das sich beim Erkalten der Lösung in Prismen ausscheidet; hat die Lösung aus der Luft Feuchtigkeit aufgenommen, so krystallisirt das Salz daraus in seideglänzenden, gypsähnlichen Nadeln,  $\text{BaH}_2(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius). Wird die beim Zusammenreiben des Sulfats mit rauchender Schwefelsäure entstehende syrupdicke Lösung auf  $150^\circ$  erhitzt, so scheidet sich Bariumpyrosulfat,  $\text{BaS}_2\text{O}_7$ , in glänzenden Körnern ab (Schulz-Sellack). Bei dunkler Rothgluth in Wasserstoffchloridgas geht das Sulfat unter Freiwerden von Schwefelsäure in Bariumchlorid über (Boussingault).

Ausser zu Malerfarben wird Permanentweiss beim Tapeten-druck, in der Papierfabrikation als Füllmasse für Karten-, Glanz-, auch Schreibpapiere, in der Fabrikation von Papierwäsche, neuerdings auch bei der Glasfabrikation gebraucht, wo es Alkalien und alkalische Erden ersetzt (Benrath).

Bariumnitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{O}_2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ . Es bildet sich ausser beim Lösen von Bariumoxyd-, -hydroxyd-, -carbonat und -sulfid in Salpetersäure beim Mischen heisser Lösungen von 4 Th. Bariumchlorid in 8 Th. Wasser und 3 Th. Natriumnitrat in 3 Th. Wasser, scheidet sich wegen schwerer Löslichkeit in Wasser aus der Mischung beim Erkalten unter Umrühren als Krystallmehl aus, und wird ebenso wie das weiterhin noch beim Concentriren gewonnene Salz nach Abwaschen der anhängenden Kochsalzlösung mit kaltem Wasser durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser ganz rein erhalten:



Weisse, luftbeständige Würfeloctaeder von 3.2 spec. Gew. (Filhol), welche herbe scharf schmecken, beim Erhitzen erst verknistern, dann leicht schmelzen, endlich unter Zurücklassen von Bariumoxyd Sauerstoff, Stickstoff und Sauerstoffverbindungen des letzteren geben. Es detonirt mit brennbaren Körpern in Berührung gebracht nur schwach, verbrennt auf glühende Kohlen geworfen mit blassgelbem Licht. 100 Th. Wasser lösen bei  $0^\circ = 5.2$ , bei  $10^\circ = 7.0$ , bei  $20^\circ = 9.2$ , bei  $30^\circ = 11.6$ , bei  $102^\circ$ , dem Siedepunkt einer heiss gesättigten Lösung 34.8 Th. Bariumnitrat, die Lösung ist neutral; in absolutem Weingeist ist es unlöslich, ebenso in concentrirter Salpetersäure.

Zu prüfen ist das Bariumnitrat ebenso wie Bariumchlorid auf dieselben Verunreinigungen in derselben Weise (S. 197), nur muss die Prüfung sich auch auf Bariumchlorid erstrecken, es darf seine wässrige Lösung nicht durch Silbernitrat getrübt werden, Silberchlorid nicht ausscheiden, ferner auf die Nitrate des Strontiums, Calciums und Magnesiums: Wird das fein geriebene Salz nach scharfem Trocknen in einem trocknen Glaskolben mit einem Gemisch von gleichen Volumen absolutem Weingeist und absolutem Aether übergossen und mässig erwärmt, so lösen sich eventuell Calcium- und Magnesiumnitrat, Bariumnitrat eventuell Strontiumnitrat nicht; es darf der filtrirte Auszug nach Zusatz von etwas Wasser und Verdampfen des Aether-Weingeists auf Zusatz von Ammoniumchlorid, Ammoniak und Ammoniumoxalat nicht getrübt werden, Calciumoxalat nicht ausscheiden, er darf hinterher filtrirt auch nicht durch Natriumphosphat gefällt werden, Ammonmagnesiumphosphat nicht ausscheiden; die in Aether-Weingeist ungelöst gebliebenen Nitrate aber müssen mit Wasser eine Lösung geben, welche, nachdem aus ihr durch Kieselfluorwasserstoffsäure und  $\frac{1}{3}$  Vol. Weingeist das Barium als Kieselfluorid gefällt ist, durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt wird, Strontiumsulfat nicht ausscheidet.

Bariumnitrat wird in der analytischen Chemie als Reagens verwendet, dient zur Darstellung anderer Bariumpräparate, zur Bercitung von Grünfeuer (S. 46), als Ersatz des Salpeters in einem von Esseles und Wynants in Belgien erfundenen, Saxifragin genannten Schiesspulver (76 Th. Bariumnitrat, 2 Th. Salpeter, 22 Th. Holzkohle).

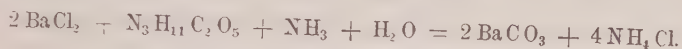
Bariumcarbonat,  $\text{BaCO}_3 = \text{O}_2\text{Ba.CO}$ , das neutrale Salz der Kohlensäure, kommt nicht häufig als Mineral vor, als Witherit namentlich bei Leadhills in Schottland, Fallowfield in Northumberland, in Schlesien, Steiermark. Er erscheint selten rhombisch krystallisirt, bildet meistens hellgrau gefärbte, derbe Aggregate mit drusiger Oberfläche, hat 4.2 spec. Gew., schmilzt beim Erhitzen zu einem klaren Glase, das beim Erstarren emailleweiss erscheint, zum Theil Bariumoxyd geworden ist. Es kommt als Hydrocarbonat gelöst in einigen kohlensäurereichen Mineralwässern vor, z. B. zu 0.0039 Proc. in dem der Kreuznacher Elisenquelle, in sehr kleiner Menge im Wasser der Quellen von Ems, Homburg v. d. H., Fachingen, Selters.

Künstlich ist es durch feuchtes Kohlendioxydgas aus Bariumoxyd, durch trocknes aus fast rothglühendem Bariumoxyd, durch Kohlendioxyd überhaupt aus Barytwasser oder Bariumsulfidlösung darzustellen, am einfachsten aber durch Zersetzung gewisser Bariumsalze mit Alkalicarbonaten, z. B. durch Zusammenschmelzen von Bariumsulfat mit Kalium- und Natriumcarbonat (S. 204), durch Mischen von Bariumchlorid- oder Bariumnitratlösungen mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat (S. 189), auch durch Zusatz von Gaswasser, welches Ammoniumcarbonat enthält, zu einer aus Schwerspath dargestellten Bariumsulfidlösung,



wobei Bariumcarbonat gefällt wird, Ammoniumsulfid gelöst bleibt (Wallace und Claus).

Um reines Bariumcarbonat zu erhalten, wird zur kalten Lösung von 3 Th. Bariumchlorid in 25 Th. Wasser eine ebenfalls kalte Lösung von 1 Th. Ammoniumcarbonat in 2 Th. Wasser und 2 Th. Salmiakgeist unter Umrühren gesetzt, das niedergefallene Bariumcarbonat nach dem Absetzen von der Ammoniumchloridlösung getrennt, durch Decantiren mit Wasser gut ausgewaschen, bis das Waschwasser nach Ansäuren mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Darauf wird das Carbonat auf Leinen gesammelt und nach dem Abtropfen getrocknet:



Auch ohne Zusatz von Ammoniak würde durch Ammoniumcarbonat allein Bariumcarbonat gefällt werden, dabei aber Kohlendioxyd frei werden und entweichen (S. 189); durch das zugesetzte Ammoniak aber wird es in Ammoniumcarbonat übergeführt, so dass es sich mit an der Zersetzung des Bariumchlorids betheiligen kann. Die Lösungen dürfen nicht warm zusammengegossen werden, denn abgesehen davon, dass sich das Ammoniumcarbonat in heisser Lösung zersetzt (S. 181), würde auch das gefällte Bariumcarbonat in heisser Ammoniumchloridlösung wieder in Bariumchlorid theilweis umgesetzt werden. Endlich kann das Ammoniumcarbonat nicht durch Kalium- oder Natriumcarbonat ersetzt werden, obgleich sie das Bariumsalz vollständig zersetzen, weil das Bariumcarbonat durch sie alkalihaltig werden würde und das Alkali sich daraus nur schwer vollständig mit Wasser auswaschen lässt.

Bariumcarbonat ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das wegen Löslichkeit in Säuren, welche in Wasser lösliche Bariumsalze bilden, sich auch in der Säure des Magens löst und daher giftig wirkt. Beim Erhitzen verhält es sich wie Witherit, in Rothgluth mit Wasserdampf in Berührung verliert es Kohlendioxyd und wird Bariumhydroxyd (S. 199). In Wasser ist es nur spurenweis löslich, es bläuet mit Wasser angefeuchtetes rothes Lackmuspapier, aber in Ammoniumchloridlösung löst es sich merklich, namentlich in warmer, unter Umsetzung zu Chlorid (s. oben).

Zu prüfen ist Bariumcarbonat in salzsaurer Lösung wie die Lösung des Bariumchlorids auf die in diesem vorkommenden Verunreinigungen (S. 197), ausserdem auf Bariumsulfat: Dies verhindert die vollständige Löslichkeit des Carbonats in verdünnter Salpetersäure; auf Chloride: Sie veranlassen Tribung der salpetersauren Lösung durch Silbernitrat; auf Calcium: Es scheidet als Calciumoxalat aus, wenn aus der salzsauren Lösung des Carbonats

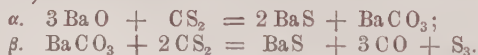
mit Schwefelsäure das Barium als Sulfat gefällt worden, dieses abfiltrirt ist und zum Filtrat Ammoniak im Ueberschuss und Ammoniumoxalat zugesetzt wird; auf Magnesium und Alkalimetalle: Sie bleiben beim Verdampfen der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes zurück; aus der schwach salzsäurehaltigen, wässrigen Lösung des Rückstandes dürfen überschüssiges Ammoniak und Natriumphosphat kein weisses Ammoniummagnesiumphosphat ausscheiden, Weinsäure kein Kaliumhydrotartrat, der Rückstand selbst darf eine Flamme nicht gelb färben, wie es Natriumsalze thun.

Da Bariumcarbonat die Eigenschaft besitzt, aus den Lösungen vieler Metallsalze die Metalle als Hydroxyde oder Oxyde zu fällen, bei gewöhnlicher Temperatur Eisen-, Aluminium-, Kupfer-, Quecksilberoxydsalze, bei Siedhitze Zink-, Kobalt-, Nickel-, Blei-, Silberoxydsalze, so wird es viel in der analytischen Chemie zur Nachweisung und Trennung dieser Metalle von anderen angewendet. Seiner Giftigkeit wegen braucht man es namentlich in England als Rattengift.

Barium und Schwefel. Es sind vier Verbindungen des Bariums mit Schwefel, auch ein Hydrosulfid bekannt:

|                   |                    |                     |                    |
|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Ba S              | Bariumsulfid       | Ba(SH) <sub>2</sub> | Bariumhydrosulfid. |
| Ba S <sub>3</sub> | Bariumtrisulfid    | —                   | —                  |
| Ba S <sub>4</sub> | Bariumtetrasulfid  | —                   | —                  |
| Ba S <sub>5</sub> | Bariumpentasulfid. | —                   | —                  |

Bariumsulfid (Bariumsulfuret), Ba S. Entsteht beim Erhitzen von Bariumoxyd in Wasserstoffsulfidgas ( $\text{Ba O} + \text{H}_2 \text{S} = \text{Ba S} + \text{H}_2 \text{O}$ ), beim Ueberleiten von Kohlenstoffsulfiddampf über glühendes Bariumoxyd, wobei nebenbei Bariumcarbonat entsteht, oder bei starkem Glühen auch dieses noch in Sulfid umgewandelt wird unter Ausscheidung von Kohlenoxyd und Schwefel (Berzelius):



Gewöhnlich wird es durch Reduction des Schwerspaths dargestellt (S. 192). In reinem Zustande ist es weiss, röthlich-weiss, bleibt beim Erhitzen unverändert, selbst beim Rösten. Wird aber über glühendes Sulfid Wasserdampf geleitet, so geht es unter Freiwerden von Wasserstoff in Sulfat über (Regnault, Lauth); wird Kohlendioxyd darüber geleitet, so entsteht Carbonat, das übrigens auch beim Liegen in kohlendioxydhaltiger feuchter Luft, sowie beim Einwirken von Kohlendioxyd auf seine Lösung entsteht.

In Wasser löst sich Bariumsulfid als Hydroxyd und Hydrosulfid auf:

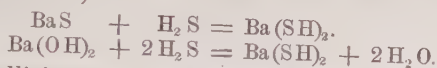


Beide krystallisiren aus der heissen concentrirten Lösung beim Erkalten theils für sich allein, theils mit einander in ver-

schiedenem Verhältniss verbunden aus. Werden 5 Th. Bariumsulfid und 1 Th. Schwefel mit Wasser gekocht, die filtrirte Lösung im Vacuum verdampft, so krystallisirt Bariumsulfidhydrat,  $\text{BaS}, 6 \text{H}_2\text{O}$  aus (Schöne).

Auf die Verwendung des Bariumsulfids als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Bariumverbindungen, damit auch auf sein Verhalten gegen Säuren, ist schon S. 192 aufmerksam gemacht. Es dient zur Darstellung des Hydrosulfids und der Polysulfide des Bariums.

Bariumhydrosulfid (Bariumsulfhydrat),  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ , entsteht beim Einwirken von Wasserstoffsulfid auf mit warmem Wasser angeriebenes Bariumsulfid, oder auf Bariumhydroxydlösung (Barytwasser):



Es krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung des Bariumsulfids nach dem Bariumhydroxyd aus (s. oben), wenn die davon getrennte Mutterlauge im Vacuum verdampft wird, bildet weisse, undurchsichtige, in Wasser lösliche, in Weingeist unlösliche Prismen, die an der Luft unter Oxydation Thiosulfat und Sulfit werden, beim Glühen Wasserstoffsulfid entwickeln und Bariumsulfid hinterlassen (Berzelius).

Bariumtrisulfid,  $\text{BaS}_3$ . Wird ein inniges Gemenge von 2 Th. Bariumsulfid und 1 Th. Schwefel in einer Retorte geschmolzen und dann der überschüssige Schwefel bei einer  $360^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt, so hinterbleibt Bariumtrisulfid als gelblichgrüne Masse, die ein gelbes Pulver giebt, bei etwa  $400^\circ$  unter Verlust von Schwefel zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt, erst bei wiederholtem Kochen mit vielem Wasser eine in der Hitze dunkelrothe, beim Erkalten gelblichroth werdende Lösung giebt (Schöne).

Bariumtetrasulfid,  $\text{BaS}_4, \text{H}_2\text{O}$ . Werden 7 Th. Bariumsulfid und 4 Th. Schwefel längere Zeit mit Wasser gekocht, so krystallisirt aus dem Filtrat bei Luftabschluss das Bariumtetrasulfid in langen, krebserrothen, rhombischen Säulen, die bei längerem Aufbewahren orangegelb werden, an der Luft nur langsam sich oxydiren, beim Erhitzen unter Verlust von Wasser, Schwefel und Wasserstoffsulfid endlich Bariumsulfid werden. Seine Lösung in kaltem Wasser ist roth, in siedendem dunkelbraun, aus der Lösung fällt Weingeist das Tetrasulfid als orangegelbes Pulver aus (Schöne).

Bariumpentasulfid,  $\text{BaS}_5$ , ist in der rothen Lösung enthalten, welche beim Kochen von Bariumsulfid mit überschüssigem Schwefel und Wasser erhalten wird, sie scheidet aber

beim Verdunsten krystallinisches Tetrasulfid und Schwefel aus (Schöne).

Den Bologneser- oder Bononischen Leuchtstein (S. 186) gewinnt man, wenn 5 Th. gefälltes Bariumsulfat mit 1 Th. Holzkohlenpulver  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in bedecktem Tiegel über einer Gasflamme, dann 10 Minuten lang in einer Gebläseflamme erhitzt werden. Die Masse muss noch warm in Glasröhren gefüllt werden; sie besteht aus Bariumsulfid und Bariumsulfat, phosphorescirt, nachdem sie den Sonnenstrahlen oder dem Magnesiumlicht ausgesetzt gewesen ist, im Dunkeln mit intensiv orangerothem Lichte (I. 88) (A. Forster).

## Strontium. Strontium.

Sr. 87.2.

Sowohl Strontium wie seine Verbindungen haben die grösste Aehnlichkeit mit Barium und seinen Verbindungen, namentlich gilt das für die Verbindungen hinsichtlich ihrer Bildung und Constitution. Keine Strontiumverbindung ist jemals, oder wird gegenwärtig als Medicament verwendet, keine wird zur Darstellung eines solchen gebraucht; nur in der analytischen Chemie dient das Sulfat als Reagens, in der Feuerwerkerei das Nitrat zur Bereitung von bengalischem Feuer, der Verbrauch an Strontiumpräparaten ist ein sehr beschränkter. Unter solchen Verhältnissen bietet nur eine Vergleichung des Strontiums und seiner Verbindungen mit dem Barium und dessen Verbindungen pharmaceutisches Interesse, namentlich eine Vergleichung hinsichtlich ihrer Reactionen, welche zur Unterscheidung beider, sowie zur Prüfung von Bariumpräparaten auf Strontiumverbindungen in der pharmaceutischen Praxis angestellt werden müssen.

Die von Crawford 1790 ausgesprochene Vermuthung, dass ein bei Strontian in der schottischen Grafschaft Argyle 1787 aufgefundenes, von Cruikshank untersuchtes Mineral nicht Bariumcarbonat sei, sondern eine eigenthümliche Erde enthalte, bestätigte Klaproth in Berlin, indem er 1793 fast gleichzeitig wie Hope in England in dem nach seinem Fundorte Strontianit genannten Mineral das Vorkommen einer besonderen Strontianerde nachwies. Kurz darauf beschrieb Hope einige Strontiumsalze, 1808 gelang es Davy, aus der Strontianerde (Strontian) das Metall durch Elektrolyse darzustellen, 1856 lehrten es Bunsen und Matthiessen in grösserer Menge als bis dahin aus Strontiumchlorid elektrolytisch zu erhalten.



Hauptsächlich findet sich Strontium in zwei Mineralien, dem Cölestin,  $\text{SrSO}_4$ , und Strontianit,  $\text{SrCO}_3$ , in geringer Menge im Barytocölestin, einer Mischung von isomorphen Sulfaten des Bariums und Strontiums, spurenweis in dem meisten Schwerspath, in vielem Gyps, in fast allen Aragoniten, manchen Kalkspathen, in Kalksteinen, Marmor- und Kreidearten, als Silicat im Brewsterit (S. 187). Ziemlich verbreitet sind Spuren von Strontiumverbindungen in den meisten Sool- und Mineralwässern, es finden sich im Wasser von Kreuznach (Elisenquelle) 0·0093, Homburg v. d. H. (Elisabethquelle) 0·0016, Tarasp (Luciusquelle) 0·0014, Kissingen (Rakoczy) 0·0011, Pyrmont (Stahlquelle) 0·0009 Proc. Strontiumcarbonat, im Bitterwasser von Saldschütz 0·0006 Proc. Strontiumsulfat, es sind Spuren von Strontiumsalzen in mehreren Brunnen- und Flusswässern, auch im Meerwasser, in der Asche von Meeresalgen, von *Fucus vesiculosus* nachgewiesen. Endlich ist von Lockyer Strontium in der Sonnenatmosphäre spectroscopisch nachgewiesen worden.

Zur Gewinnung des Strontiums wurde von Davy angefeuchtetes Strontiumhydroxyd oder -chlorid, von Bunsen und Matthiessen geschmolzenes Strontiumchlorid durch den elektrogalvanischen Strom in gleicher Weise zerlegt, wie die entsprechenden Bariumverbindungen zur Gewinnung des Bariums (S. 187). Auch hat Franz mittelst Natriumamalgams von höchstens 25 Proc. Natrium aus gesättigter, 90° warmer Strontiumchloridlösung ein Strontiumamalgam erhalten, das bei Luftabschluss gewaschen, getrocknet, beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrome Strontium hinterliess.

Strontium ist ein schwach gelbliches Metall von 2·4 spec. Gew. (Franz), ist härter als Blei und Calcium, lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen, zu Draht ziehen, schmilzt bei mässiger Rothgluth, ist in Halbrothgluth nicht flüchtig. Es oxydirt sich an der Luft rasch unter Erwärmung, verbrennt beim Erhitzen in Sauerstoff mit grossem Glanz und zersetzt Wasser sehr stürmisch bei gewöhnlicher Temperatur.

Zu erkennen ist Strontium in seinen Verbindungen daran, dass sie für sich oder mit Salzsäure befeuchtet in eine nicht leuchtende Flamme gebracht diese prächtig roth färben und diese Flamme ein Spectrum giebt (Bd. I. Spectraltafel 8), welches 6 rothe, nur theilweis scharf begrenzte Linien, eine orangefarbene und eine scharf begrenzte blaue Linie zeigt, von denen die Linien  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  die hellsten sind. Wesentlich unterscheiden sich Strontium- und Lithiumspectrum von einander, während Strontium- und Lithiumsalze die Flamme fast gleich intensiv roth färben. Gegen Kalium- und Natriumhydroxyd, Natrium- und Ammoniumcarbonat, Natriumphosphat, Kaliumchromat und -oxalat verhalten sich Strontiumsalzlösungen wie Bariumsalzlösungen, nur ist der Niederschlag von Strontiumoxalat nicht so leicht wie der

von Bariumoxalat in Essigsäure löslich; auch entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Strontiumchromat erst nach einiger Zeit. Verschieden aber von Bariumsalzen fallen Schwefelsäure und Sulfate nur aus nicht zu verdünnten Strontiumsalzlösungen weisses, pulveriges Sulfat, das in Wasser und verdünnten Säuren etwas löslich, in Weingeist unlöslich ist, durch Natriumcarbonat- oder Ammoniumcarbonatlösung nicht nur in Siedhitze, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur in Carbonat verwandelt wird; auch werden Strontiumsalzlösungen durch Kaliumdichromat und Kieselfluorwasserstoffsäure nicht gefällt.

Die quantitative Bestimmung des Strontiums wird wie die des Bariums ausgeführt, es wird wie dieses in der S. 189 angegebenen Weise in Sulfat oder Carbonat verwandelt, aus deren Menge die des Strontiums berechnet: 100 Th. Strontiumsulfat,  $\text{SrSO}_4$ , = 47.59 Th. Strontium, 100 Th. Strontiumcarbonat,  $\text{SrCO}_3$ , = 59.23 Th. Strontium. Wie bei der Bestimmung des Bariums dürfen auch hier die Strontiumsalzlösungen keine anderen, ebenfalls unlösliche Sulfate resp. Carbonate gebende Metallsalze enthalten, auch keine die Fällung verhindernde Metaphosphorsäure oder citronensaure Alkalien. Wegen Löslichkeit des Strontiumsulfats in Wasser und verdünnten Säuren ist auch zu beachten, dass die Strontiumsalzlösungen nicht zu sehr verdünnt, auch nicht zu sauer sein dürfen, dass das Strontium aus der Lösung durch Schwefelsäure nur nach Zusatz eines gleichen Volumens Weingeist vollständig als Sulfat ausfällt, deshalb die Lösung aber auch keine anderen Stoffe gleichzeitig enthalten darf, welche durch Weingeist gefällt werden könnten, dass endlich das gefällte Sulfat wegen seiner Löslichkeit nicht mit Wasser, sondern mit schwachem Weingeist ausgewaschen werden muss. Ist die Verwendung von Weingeist nicht möglich, so muss eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung mit nicht zu wenig überschüssiger Schwefelsäure gemischt 24 Stunden kalt stehen, dann erst wird das gefällte Sulfat abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt. Besser wird aber in solchem Falle das Strontium als Carbonat ausgeschieden und bestimmt.

Trennung des Strontiums von Barium, siehe Trennung von Barium, Strontium und Calcium S. 224.

Verbindungen des Strontiums. Sie entstehen sämmtlich wie die entsprechenden Bariumverbindungen aus dem Metall, oder einigen anderen Strontiumverbindungen. Ausser in trockenem Sauerstoffgase verbrennt erhitztes Strontium auch in Chlor, in Jod- und Bromdampf, auf geschmolzenem Schwefel, mit glänzendem, weissen Licht zu Verbindungen; es löst sich unter stürmischer Wasserstoffgasentwicklung in verdünnter Schwefel- und Salzsäure zu Salzen, wird dagegen von concentrirter Schwefelsäure kaum, von rauchender Salpetersäure gar nicht angegriffen. Mit Quecksilber bildet es ein Amalgam.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor ist je eine Verbindung des Strontiums bekannt; von ihnen ist hervorzuheben

Strontiumchlorid,  $\text{SrCl}_2$ , krystallisirt  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; bildet sich ausser beim Verbrennen des erhitzten Strontiums in Chlorgas beim Erhitzen von Strontiumoxyd in Chlor unter Freiwerden von Sauerstoff ( $\text{SrO} + \text{Cl}_2 = \text{SrCl}_2 + \text{O}$ ), oder in Wasserstoffchloridgas unter Feuererscheinung und Wasserbildung

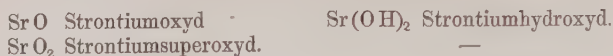
( $\text{SrO} + 2\text{HCl} = \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), dann aus Strontiumsulfid durch Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas ( $\text{SrS} + 2\text{HCl} = \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ). Da die Zersetzung des Cölestins durch Kohle leichter erfolgt als die des Schwerspaths, so ist die Darstellung von Strontiumsulfid wie die des Bariumsulfids durch Glühen von fein gepulvertem Cölestin mit Holzkohlenpulver (3:1) in einem Tiegel bei Luftabschluss, und die Zersetzung des dabei entstehenden Sulfids durch Salzsäure die einfachste Weise, um das als Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Strontiumpräparate dienende Strontiumchlorid zu erhalten; seine salzsaure Lösung wird zur Krystallisation verdampft, das auskrystallisirte Chlorid gesammelt, mit Wasser abgewaschen und an der Luft getrocknet.

Krystallisirtes Strontiumchlorid bildet lange, hexagonale, scharf salzig und bitter schmeckende Prismen von 1.92 spec. Gewicht (Baignet); es verliert sein Krystallwasser theilweis in trockner Luft, mehr beim Erwärmen im Luftstrome, vollständig bei  $100^\circ$ , ist dann ein weisses Pulver, das bei  $829^\circ$  schmilzt (Carnelley), beim Schmelzen an der Luft auch etwas Chlor abgibt und deshalb hinterher alkalische Reaction zeigt und nach dem Erstarren eine weisse, halb durchsichtige Masse von 2.96 spec. Gewicht (Filhol) bildet. Krystallisirtes Strontiumchlorid löst sich in etwa  $\frac{3}{4}$  Th. kaltem, in weniger siedendem Wasser, von wasserfreiem Chlorid lösen 100 Th. Wasser bei  $0^\circ = 44.2$ , bei  $10^\circ = 48.3$ , bei  $20^\circ = 53.9$ , bei  $30^\circ = 60$ , bei  $118.8^\circ$ , dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, 116.4 Th. (Mulder). In absolutem Weingeist ist wasserfreies Strontiumchlorid unlöslich, in wässrigem sowohl wasserfreies als krystallisirtes proportional dem Wassergehalt löslich; es lösen nach Gerardin bei  $18^\circ = 100$  Th. Weingeist

|     |       |       |       |       |       |                           |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------|
| von | 0.996 | 0.953 | 0.939 | 0.909 | 0.846 | 0.832 spec. Gewicht       |
|     | 35.9  | 30.4  | 26.8  | 19.2  | 4.9   | 3.2 Th. $\text{SrCl}_2$ . |

Zu erkennen ist Strontiumchlorid an seinen physikalischen Eigenschaften, den Reactionen für Strontiumverbindungen (S. 211) und Salzsäure (I. 230). Zu prüfen ist es auf Bariumchlorid: Bei dessen Anwesenheit wird die Lösung durch Kieselfluorwasserstoffsäure gleich, oder doch nach einiger Zeit, oder sogleich nach Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Vol. 95procentigem Weingeist durch ausfallendes, gallertähnliches Bariumkieselfluorid getrübt; auf Calciumchlorid: Die mit überschüssiger Ammoniumsulfatlösung (1:4) versetzte Strontiumchloridlösung darf nach dem Abfiltriren des innerhalb 12 Stunden abgeschiedenen Strontiumsulfats durch Ammoniumoxalat nicht von ausscheidendem Calciumoxalat getrübt werden; auf Magnesiumchlorid: Dies würde eine Trübung der Lösung durch Ammoniak veranlassen, bei seiner Anwesenheit, wie bei der von Calciumchlorid, würde das Salz auch an der Luft feucht werden; auf Eisen: Die Lösung darf durch Kaliumferrocyanür nicht blau gefällt werden.

Mit Sauerstoff bildet das Strontium zwei Oxyde, dem einen entspricht ein Hydroxyd:



Strontiumoxyd (Strontian, Strontianerde), Sr O. Wird durch Glühen von Strontiumnitrat erhalten, ist eine grauweisse, poröse, in der Hitze nicht schmelzbare, alkalisch reagirende Masse von 4.75 spec. Gewicht (Brügelmann), die mit wenig Wasser befeuchtet unter Wärmeentwicklung in ein weisses Pulver, das

Strontiumhydroxyd (Strontianhydrat), Sr(OH)<sub>2</sub>, zerfällt. Verschieden von Bariumhydroxyd wird dies Strontiumhydroxyd bei heftigem Glühen unter Wasserverlust zu Oxyd (Smith). Aus seiner siedenden, wässrigen Lösung krystallisirt beim Erkalten

Strontiumhydroxydhydrat, Sr(OH)<sub>2</sub>, 8 H<sub>2</sub>O, in durchsichtigen, tetragonalen Tafeln von 1.39 spec. Gewicht (Filhol), die an der Luft unter Verlust von 7 Mol. Krystallwasser zu einem weissen Pulver zerfallen, bei 100° auch das letzte Molekül Wasser verlieren und schliesslich beim Glühen Strontiumoxyd werden. 100 Th. kaltes Wasser lösen 2 Th., 100 Th. siedendes Wasser 41.66 Th. Strontiumhydroxydhydrat, die farblose Lösung, Strontianwasser, reagirt und schmeckt alkalisch.



Beim Mischen von überschüssigem Strontianwasser mit wässriger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd scheidet sich, wie Thénard zuerst nachgewiesen hat, ein perlglänzendes, schuppiges Strontiumsuperoxydhydrat, SrO<sub>2</sub>, 8 H<sub>2</sub>O, aus, ebenso beim Mischen einer Strontiumsalszlösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumdioxyd (S. 99) (Conroy), das gesammelt, mit Wasser abgewaschen, bei 100° getrocknet wird, dabei zu weissem, pulverigen Superoxyd zerfällt; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Säuren und Salmiaklösung, nicht in Ammoniaklösung. Weingeist und Aether und schmilzt beim Rothglühen nicht (Unterschied von Bariumsuperoxyd).

Von den Oxydsalzen des Strontiums, welche wie die des Bariums aus den entsprechenden Strontiumverbindungen entstehen, sind zu nennen, weil in der Technik gebräuchlich:

Strontiumsulfat, SrSO<sub>4</sub>, = O<sub>2</sub>Sr.SO<sub>2</sub>. Das neutrale Salz der Schwefelsäure. Findet sich in der Natur als Cölestin, kommt mit Bariumsulfat gemengt im Barytocölestin vom Greiner in Tyrol vor, der nach von Zephanovich's Untersuchungen 3 BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> ist, findet sich in den Schwer-



spathen in geringer Menge, im Saischützer Bitterwasser (S. 211). Der Cölestin, seiner oft himmelblauen Farbe nach so genannt (coelestis, himmlisch), findet sich rhombisch krystallisirt bei Ischl, in strahligen Massen am Thieder Berge bei Braunschweig, in faserigen Massen bei Dornburg bei Jena: er hat 3·9 bis 4 spec. Gewicht, schmilzt vor dem Löthrohr in einer durch ihn sich roth färbenden Flamme zu einer milchweissen Perle, wird von Säuren kaum angegriffen.

Künstlich lässt sich Strontiumsulfat aus wässrigen Strontiumsalzlösungen, z. B. aus Strontiumchloridlösung, mit Schwefelsäure oder Alkalisulfatlösungen als weisser Niederschlag darstellen, der mit Wasser gewaschen und getrocknet ein weisses Pulver von 3·7 spec. Gewicht ist, bei heftigem Glühen schmilzt. Es ist wenig in kaltem, noch weniger in siedendem Wasser löslich, 100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0·0145, bei 100° = 0·0104 Th. Sulfat (Fresenius). Leicht löst es sich in den meisten Säuren, in Kochsalz- und anderen Salzlösungen, schwerer in Sulfatlösungen und verdünnter Schwefelsäure. Kohlensäure Alkalien zersetzen es leicht, sowohl beim Zusammenschmelzen damit, als beim Kochen mit ihren wässrigen Lösungen.

Die Lösung des Sulfats in heisser, concentrirter Schwefelsäure scheidet beim Erkalten Krystalle von Cölestin aus; wird das Sulfat aber mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erwärmt, dann die Lösung noch mit überschüssigem Sulfat bei etwas höherer Temperatur digerirt, so scheidet die Lösung beim Erkalten Strontiumhydrosulfat,  $\text{SrH}_2(\text{SO}_4)_2$ , in körnigen Krystallen aus, die sich in feuchter Luft unter Wasseraufnahme in glänzende Blättchen,  $\text{SrH}_2(\text{SO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ , verwandeln.

Strontiumnitrat,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = \text{O}_2\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ . Dies in der Feuerwerkerei zu Sätzen für Rothfeuer gebrauchte Salz (S. 46) wird gewöhnlich aus dem Carbonat durch Lösen desselben in heisser verdünnter Salpetersäure und Verdunsten der klaren, schwach sauren Lösung zur Krystallisation erhalten. Wird die Lösung unter Erwärmen eingedampft, so krystallisirt es wasserfrei aus, in durchsichtigen Octaëdern und Würfeloctaëdern von 2·962 spec. Gewicht bei 3·9° (Schröder), welche kühlend stechend schmecken, beim Erhitzen verknistern, in Glühhitze schmelzen und erst Strontiumnitrit,  $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ , dann Strontiumoxyd hinterlassen, auf glühende Kohlen geworfen mit rother Flamme schwach verpuffen. Wird die Lösung ohne Erwärmung freiwillig verdunsten gelassen, so krystallisirt ein wasserhaltiges Nitrat,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ , in wasserhellen, monoklinen, flächenreichen Krystallen von 2·249 spec. Gewicht bei 15·5° (Favre und Valson) aus, die an der Luft rasch unter Wasserverlust verwittern,

bei 100° alles Wasser verlieren. Nach Mulder lösen 100 Th. Wasser

|        |      |      |      |      |      |  |
|--------|------|------|------|------|------|--|
| bei 0° | 10°  | 20°  | 30°  | 40°  | 50°  | 107·9°                                 |
| 47·3   | 54·9 | 70·8 | 87·6 | 91·3 | 92·6 | 102·9 Th. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ; |

die Lösung reagirt neutral. In absolutem Weingeist und Aether ist das Strontiumnitrat nur sehr wenig löslich, in concentrirter Salpetersäure ganz unlöslich.

Zu prüfen ist Strontiumnitrat auf Barium-, Calcium- und Magnesiumsalze wie Strontiumchlorid (S. 213), ausserdem auf Strontiumchlorid: Die wässrige Lösung des Salzes darf durch Silbernitrat nicht getrübt werden, darf Silberchlorid nicht ausscheiden.

Strontiumcarbonat,  $\text{SrCO}_3 = \text{O}_2 \text{Sr} \cdot \text{CO}$ . Das neutrale Salz der Kohlensäure. Es findet sich in der Natur als Strontianit, der in rhombischen, zu Büscheln gruppirten Nadeln krystallisirt, auch derb in faserigen Massen auftritt, gewöhnlich grünlichgrau ist und 3·6 spec. Gewicht hat, bei Freiberg in Sachsen, Clausthal auf dem Harz, Strontian in Schottland, Münster, Warendorf, Hamm, Bochum in Westfalen meistens mit etwas Calciumcarbonat vermischt vorkommt.

Künstlich ist es wie Bariumcarbonat aus seinem Oxyd und Hydroxyd durch Kohlendioxyd darzustellen; gewöhnlich wird es durch Fällung einer Lösung von 3·5 Th. krystallisirtem Strontiumchlorid in 28 Th. Wasser mit einer Lösung von 1 Th. Ammoniumcarbonat in einer Mischung von 2 Th. 10procentiger Ammoniaklösung und 2 Th. Wasser, Auswaschen und Trocknen des ausgeschiedenen Carbonats erhalten. Es ist ein zartes, weisses, geschmackloses Pulver von 3·62 spec. Gewicht, das schwach alkalisch reagirt, bei mässigem Rothglühen unter Kohlendioxydverlust zu Oxyd wird, sich sehr schwer in Wasser, leichter in wässrigem Ammoniumchlorid oder -nitrat löst, beim Kochen mit Salmiaklösung sogar in Strontiumchlorid verwandelt wird. Beim Erhitzen im Wasserdampf verliert es Kohlendioxyd und geht unter Wasseraufnahme in Strontiumhydroxyd über.

Zu prüfen ist es auf Barium-, Calcium- und Magnesiumsalze in salzsaurer Lösung wie Strontiumchlorid, ausserdem auf Strontiumsulfat: Es ist schwerer in Salzsäure löslich als das Carbonat, die salzsaure Lösung würde bei seiner Anwesenheit durch Bariumchlorid weiss getrübt werden; auf Ammoniumchlorid: Der wässrige, filtrirte Auszug des Carbonats wird bei seiner Gegenwart durch Silbernitrat weiss gefällt oder getrübt.

Mit Schwefel bildet Strontium mehrere Verbindungen, die pharmaceutisch-chemisches Interesse nicht bieten:

|                |                       |                          |                       |
|----------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| $\text{SrS}$   | Strontiumsulfid       | $\text{Sr}(\text{SH})_2$ | Strontiumhydrosulfid. |
| $\text{SrS}_4$ | Strontiumtetrasulfid  | —                        |                       |
| $\text{SrS}_6$ | Strontiumpentasulfid. | —                        |                       |

Sie alle gleichen in Zusammensetzung, Bildung und Zersetzung den entsprechenden Bariumverbindungen, werden wie diese aus den betreffenden Strontiumverbindungen dargestellt: Das Sulfid ist in Wasser löslich, die heisse wässrige Lösung lässt beim Erkalten, wie die des Bariumsulfids, erst Strontiumhydroxyd, dann Strontiumhydrosulfid auskrystallisiren; das Tetrasulfid ist warzig krystallisirt und sehr hygroskopisch als  $\text{SrS}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ , dann auch syrupförmig, oder gelbroth strahlig krystallisirt als  $\text{SrS}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$  bekannt; endlich das Pentasulfid ist wie das Bariumpentasulfid nur gelöst bekannt, seine Lösung giebt beim Verdampfen Tetrasulfid und Schwefel (Berzelius, Schöne).

## Calcium. Calcium.

Ca. 40.

Nicht das Calcium, aber viele seiner Verbindungen bieten pharmaceutisches Interesse, insofern sie selbst als Medicamente Anwendung finden, oder zur Darstellung pharmaceutisch-chemischer und technisch wichtiger Präparate dienen. Wie Barium und Strontium kennt man das ihnen ähnliche Calcium erst seit Anfang dieses Jahrhunderts. Aber die frühe Anwendung des Mörtels zum Bauen lässt schliessen, dass der dazu nöthige Kalk, eine Sauerstoffverbindung des Calciums, also auch das Brennen der in der Natur vorkommenden Kalksteine in den ältesten Zeiten bekannt gewesen sein muss. Kalk (*ἀσβεστός*, ungelöschter) wurde nach Dioscorides aus Muschelschalen bereitet, indem man sie bis zum Weisswerden glühte, oder aus Kalksteinen, Marmor; zu seiner Zeit kannte man die ätzenden Eigenschaften des gebrannten Kalks, sein Verhalten gegen Wasser, sich mit demselben unter starkem Erhitzen zu löschen, wie auch Plinius hervorhebt. Man nannte lange Zeit jeden Körper kalkicht, der beim Brennen ätzend wurde, darauf mit Wasser sich unter Erhitzung löschte, ohne jedoch die dabei eintretenden Veränderungen zu kennen.

Erst 1755 zeigte Black, wodurch sich gebrannter und ungebrannter Kalk von einander unterscheiden. Hatte er anfangs geglaubt, dass gebrannter, ätzender Kalk Feuermaterie enthalte, die dem Kalkstein oder milden Kalk beim Brennen zugeführt werde, so schloss er später nach seinen Untersuchungen, namentlich weil der Kalk beim Brennen nicht an Gewicht zu-, sondern abnahm, dass Kalkstein fixe Luft (Kohlensäure) enthalte, welche von ihm, wie durch Säuren, auch durch das Brennen ausge-

trieben werde, dass Aetzkalk durch Abscheidung fixer Luft aus Kalksteinen entstehe. Seiner äusseren Beschaffenheit nach, sowie wegen seiner Feuerbeständigkeit und Unlöslichkeit in Wasser, wurde der Kalk zu den Erden gezählt, die sämmtlich aus einer und derselben primitiven Erde bestehen, nur gewisser Beimischungen wegen verschiedene Eigenschaften besitzen sollten. Als aber in der Mitte des vorigen Jahrhunderts die Eigenthümlichkeit der verschiedenen Erden nach ihren Reactionen sich herausstellte, da unterschied Bergmann auch die Kalkerde von den übrigen als eine eigenthümliche Erde, sie galt, wie alle Erden und Alkalien, für unzerlegbar.

Aber bald nachdem Davy 1807 durch galvanische Elektrizität aus dem Kali und Natron Metalle abgeschieden, jene als Oxyde dieser Metalle erkannt hatte, fügte er Beweise hinzu, dass auch die Erden eine gleiche Constitution haben müssten, auch sie Oxyde darstellbarer Metalle seien. Berzelius und Pontin hatten 1808 sowohl aus Baryt, wie aus Kalk durch Elektrolyse ein Amalgam ihrer Metalle erhalten; in demselben Jahre gelang es Davy, aus den Amalgamen die Metalle, also zuerst auch das Calcium darzustellen, das später von Bunsen elektrolytisch aus Calciumchlorid, von Liës-Bodart und Jobin 1858 durch Natrium aus Calciumjodid, von Caron 1860 aus Zinkcalcium dargestellt, von ihnen und Matthiessen auf seine Eigenschaften untersucht worden ist.

Calcium ist eins der verbreitetsten Metalle, kommt aber nur in Verbindungen vor. Es ist ein Hauptbestandtheil aller sedimentären oder neptunischen Gesteine, tritt in ihnen vornehmlich als Carbonat auf, als Marmor, Muschelkalk, Kreide, verbunden mit Magnesiumcarbonat als Dolomit, in geringerer Menge als Phosphat im Phosphorit und Staffelit; aber es findet sich auch im plutonischen Gestein in Lagern, Einschlüssen, auf Gängen, in Spalten anderer Gesteine als Silicat, gleichzeitig mit Aluminiumsilicat und auch anderen Silicaten verbunden, z. B. im Anorthit, Oligoklas, Andesin, Labrador, im Granat, Augit, in der Hornblende (I. 671). Zu den am häufigsten vorkommenden Calciummineralien gehören: Kalkspath, Aragonit,  $\text{CaCO}_3$ ; ist in ihnen das Calcium theilweis durch Magnesium, Eisen, wohl gar durch Barium, Blei oder Natrium ersetzt, so heissen sie Bitterspath,  $m\text{CaCO}_3, n\text{MgCO}_3$  ( $m : n = 1 : 1; 3 : 2; 2 : 1$ ); Braunspath,  $\text{RCa}(\text{CO}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{Mg, Fe}$ ); Barytoalcit,  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ; Plumbocalcit,  $n\text{CaCO}_3, \text{PbCO}_3$  ( $n = 8 - 32$ ); Gay-Lussit,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$ . Dem Kalkspath schliessen sich an: Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ ; Gyps, in reinster Form Alabaster,  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ; Apatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , dessen Chlor theils oder ganz durch Fluor



ersetzt ist; Flussspath,  $\text{CaFl}_2$ . Von seltener vorkommenden Calciummineralien sind zu nennen: Wollastonit,  $\text{CaSiO}_3$ ; Diopsid,  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ; Apophyllit,  $4\text{CaH}_2(\text{SiO}_3)_2, \text{KFl}, \text{H}_2\text{O}$ ; Glauberit,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ; Borocalcit,  $\text{CaB}_4\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$  und  $6\text{H}_2\text{O}$ ; Natroborocalcit,  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9, 5\text{H}_2\text{O}$  und  $8\text{H}_2\text{O}$ ; Datolith,  $\text{HCaBSiO}_5$ ; Haidingerit,  $\text{CaHAsO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ; Pharmacolith,  $2\text{CaHAsO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ; Scheelit,  $\text{CaWO}_4$ . Eine grössere Menge von Calciumdoppelsalzen enthalten die Abraumsalze von Stassfurt, als Polyhalit,  $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ; Tachhydrit,  $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6, 12\text{H}_2\text{O}$ ; die Abraumsalze von Kalusz in Galizien enthalten auch Syngenit,  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$ .

Bei der grossen Verbreitung von Calciummineralien ist es natürlich, dass fast jedes verwitterte Gestein und jeder Boden calciumhaltig ist; bei der Löslichkeit des Gypses in Wasser, bei der Zersetzbarkeit der Calciumsilicate durch die Kohlensäure der Luft, endlich bei der Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser ist es erklärlich, dass fast in jedem Wasser des Bodens, in Quell-, Brunnen- und Flusswasser in der Regel Calciumsalze die in grösster Menge vorkommenden Mineralbestandtheile ausmachen. Einige Mineralwässer sind ganz besonders reich an Calciumsalzen: Es findet sich Calciumsulfat im Wasser von Driburg 0.1638, im Bitterwasser der Hunyadi-Janos-Quelle 0.1322, im Wasser von Nenndorf 0.105, Wittekind (Salzbrunnen) 0.1, im Saidschützer Bitterwasser 0.1312 Proc.; Calciumcarbonat ist als Hydrocarbonat gelöst im Wasser von Tarasp (Luciusquelle) 0.1699, Homburg v. d. H. (Elisabethquelle) 0.1511, Rippoldsau 0.1333, Pyrmont (Stahlquelle) 0.0727, Marienbad (Ferdinandsquelle) 0.0522, Fachingen 0.0434, Wildungen 0.0497, Driburg 0.0475, Karlsbad 0.0297 Procent. Calciumchlorid ist im Friedrichshaller Bitterwasser 0.1208, im Wasser von Kissingen (Rakoczy) 0.1177, Kreuznach (Elisenquelle) 0.1897, Homburg v. d. H. (Elisabethquelle) 0.0687, Hall (Soolquelle) 0.04 Proc., Calciumfluorid ist im Wasser der Aachener Kaiserquelle zu 0.00624 Proc. gefunden worden. Auch im Meerwasser sind Calciumsalze, neben durchschnittlich 0.135 Proc. Calciumsulfat (Forchhammer) finden sich geringe Mengen von Phosphat, Carbonat, Fluorid; immer treten aber darin die Calciumsalze gegen die Natrium- und Magnesiumsalze zurück (I. 299).

Nie fehlen Calciumsalze unter den unorganischen Bestandtheilen der Pflanzen und Thiere, sie sind in ihren festen Gebilden und ihren Secreten, bleiben bei ihrem Verbrennen in der Asche zurück. In den Pflanzen kommen sie namentlich in den blattartigen Organen, weniger in Wurzeln, Knollen, Samen vor, für viele Pflanzen sind sie unentbehrlich zum Wachsthum (Kalkpflanzen wie Erbsen, Klee, Taback); in den Thieren sind es die

Knochen, Zähne, welche hauptsächlich Calciumphosphat, weniger Calciumcarbonat und -fluorid enthalten, ferner die Schalen der Vögeleier, die Gehäuse der Conchylien, die überwiegend aus Calciumcarbonat bestehen. Endlich ist Calcium auch in einigen Meteoriten nachgewiesen, ebenso auf spectrokopischem Wege in der Sonnenatmosphäre und einigen Fixsternen.

Wie schon oben erwähnt, erhielt zuerst Davy 1808 das Calcium, als er das Calciumoxyd unter Zusatz von Quecksilber durch den galvanischen Strom zersetzte, wie früher das Bariumoxyd (S. 187), und das entstandene Amalgam in Steinöldampf destillirte; Calcium blieb zurück. Allein die Gewinnung des Calciums durch Elektrolyse ist nicht so leicht wie die des Bariums, weil sich nach Bunsen beim Einwirken des galvanischen Stromes auf heisse Calciumchloridlösung zwar an dem als — Pol dienenden amalgamirten Platindraht etwas Calcium abscheidet, aber auch bald eine Kruste von Kalk entsteht, welche den Strom unterbricht. Auch im geschmolzenen Calciumchlorid wird der Strom bald unterbrochen, weil es selbst nach dem Weissglühen noch etwas Wasser zurückhält. Leichter gelingt die Darstellung des Metalles nach Liés-Bodart und Jobin durch Reduction von Calciumjodid durch Natrium. Ein Gemenge von 1 Th. Natrium und 7 Th. geschmolzenem Calciumjodid wird in einem eisernen, fest verschlossenen Tiegel erst  $\frac{1}{2}$  Stunde dunkelroth glühend, dann  $1\frac{1}{2}$  Stunde hellroth glühend erhalten; dann ist nach dem Erkalten das Calcium zuweilen an der Oberfläche als Regulus, sonst in Kügelchen in der Schlacke ausgeschieden.

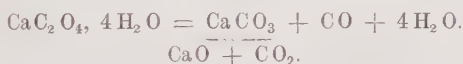
Die gleichzeitige Anwesenheit eines fremden Metalles befähigt das Natrium auch aus Calciumchlorid das Calcium zu reduciren. Nach Caron wird ein Gemenge von 3 Th. geschmolzenem und gepulvertem Calciumchlorid mit 4 Th. gekörntem, destillirten Zink und 1 Th. Natrium in Stücken  $\frac{1}{4}$  Stunde in einem Tiegel so geglühet, dass die Temperatur möglichst hoch ist, dabei nur wenig Zink verdampft; die entstandene Legirung, Zinkcalcium, wird nach dem Erkalten in einem Tiegel aus Gaskohle stark erhitzt, wobei das Zink verdampft, das Calcium geschmolzen hinterbleibt, mit dem Zinkdampf nur wenig mechanisch fortgerissen wird.

Calcium ist ein blassgelbes, sehr glänzendes, zähes, hämmerbares Metall (ist nach Frey aber dem Aluminium ähnlich im Aussehen und spröde); es hat 1.57 spec. Gewicht (Bunsen und Matthiessen), ist härter als Blei und Zinn, doch weicher als Zink, bleibt in trockner Luft tagelang unverändert, wird aber in feuchter oxydirt, verbrennt in einer Löthrohrflamme nur schwer ohne Rauch, in Rothgluth aber mit gelbem, glänzendem Licht.

Es zersetzt Wasser unter Erhitzung und stürmischer Wasserstoff-entwicklung leicht.

Zu erkennen ist Calcium in seinen Verbindungen an der rothgelben Färbung, welche sie für sich direct, oder nach dem Befeuchten mit Salzsäure am Platindraht in dem Schmelzraum einer nicht leuchtenden Gasflamme gehalten, dieser ertheilen; nur Phosphat und Borat veranlassen eine grüne Färbung. Eine durch Calciumsalz rothgelb gefärbte Flamme erscheint durch ein blaues Glas gesehen oliven- bis zeisiggrün. Das Spectrum der Calciumflamme (Bd. I., Spectraltafel 9) zeigt je eine breite, scharf begrenzte, intensive Linie  $\alpha$  im Orange,  $\beta$  im Gelbgrün, je eine schmalere, aber ebenso intensive im Gelb und Blau, dann noch fünf weniger scharf begrenzte Linien im Orange und Gelb; namentlich an den Linien  $\alpha$  und  $\beta$  sind sehr kleine Mengen Calcium zu erkennen (I. 81). Lockyer hat noch zwei neue Linien im Violett entdeckt, die den Linien  $H$  und  $H'$  im Sonnenspectrum entsprechen, aber nur bei der sehr hohen Temperatur des elektrischen Flammenbogens von Calciumverbindungen erzeugt werden.

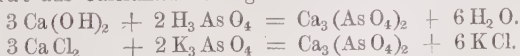
In den Lösungen der Calciumverbindungen erzeugen Kalium- und Natriumhydroxyd auch bei grosser Verdünnung einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag von weissem Calciumhydroxyd; Ammoniak, Alkalicarbonate und Ammoniumcarbonat, auch Natriumphosphat verhalten sich dazu wie gegen Bariumsalzlösungen (S. 189); nur löst sich weder das aus neutralen Lösungen ausfallende Calciumhydrophosphat noch das aus alkalischen Lösungen ausfallende Calciumphosphat in Ammoniumchlorid, wenn auch in Säuren, selbst in Essigsäure. Schwefelsäure und Sulfate fallen nur aus concentrirten Calciumsalzlösungen weisses, in Wasser schwer lösliches Calciumsulfat, vollständig erst auf Zusatz von gleichem Volumen Weingeist, in dem Calciumsulfat unlöslich ist; das Calciumsulfat wird zum Unterschied von Bariumsulfat, aber ebenso wie Strontiumsulfat, schon beim Uebergiessen mit Soda- oder Ammoniumcarbonatlösung auch ohne Erwärmen in Carbonat verwandelt; Kalium- und Ammoniumoxalat fallen aus neutralen und ammoniakalischen Lösungen weisses, in Wasser, Ammoniak, auch in Essigsäure unlösliches, in Salz- oder Salpetersäure lösliches Calciumoxalat ( $\text{Ca Cl}_2 + \text{K}_2 \text{C}_2 \text{O}_4 + 4 \text{H}_2 \text{O} = \text{CaC}_2 \text{O}_4, 4 \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{KCl}$ ), das beim Glühen in Carbonat, endlich in Calciumoxyd übergeht:



Zur Unterscheidung der Calciumsalze von Bariumsalzen fallen Kieselfluorwasserstoffsäure, Kaliumchromat und Kaliumdichromat die Lösungen der ersteren nicht. Zur Unterscheidung von Strontiumsalzen werden Lösungen der Calciumsalze durch Kaliumchromat nicht gefällt. Verschieden von Barium- und Strontiumsalzen werden die Lösungen der Calciumsalze durch Arsentrionyd und Arsensäure zersetzt: Arsentrionyd fällt aus Kalkwasser, wenn dies im Ueberschuss bleibt, sogleich, Kalium- oder Natriumarsenit aus Calciumsalzlösungen weisses Calciumarsenit:



Arsensäure fällt aus überschüssigem Kalkwasser, Kalium- oder Natriumarsenat aus Calciumsalzlösungen weisses Calciumarsenat:



Sowohl Arsenit wie Arsenat des Calciums ist in Lösungen von Ammoniumsalzen, auch in Salz- oder Salpetersäure löslich.

Zur quantitativen Bestimmung des Calciums wird es in Calciumsulfat, Calciumcarbonat oder Calciumoxyd (Kalk) übergeführt, aus deren Menge die des Calciums berechnet. Aus wässrigen Calciumsalzlösungen kann das Sulfat auf Weingeistzusatz direct durch Schwefelsäure gefällt werden, wenn die Säure des Salzes in Wasser und Weingeist löslich ist, auch andere in Weingeist unlösliche Substanzen nicht zugegen sind. Es kann durch Abdampfen des mit Schwefelsäure befeuchteten Calciumsalzes Sulfat erhalten werden, wenn seine Säure dabei sich verflüchtigt, auch sonst kein nicht flüchtiger, also feuerbeständiger Stoff zugegen ist. Ebenso fallen aus wässrigen Calciumsalzlösungen Ammoniumcarbonat direct Calciumcarbonat, oder Ammoniumoxalat erst Calciumoxalat, das dann beim Glühen ebenso in Calciumcarbonat übergeht, wie Calciumsalze organischer Säuren überhaupt. Auch diese Calciumbestimmungen können nur wie die des Bariums und Strontiums bei Abwesenheit solcher Stoffe ausgeführt werden, welche keine unlöslichen Sulfate, Carbonate oder Oxalate sonst geben, und dann auch nur wie bei jenen bei Abwesenheit von Metaphosphorsäure und citronensauren Alkalien, welche die Fällung der Calciumsalze verhindern.

Die Bestimmung des Calciums als Sulfat wird im Wesentlichen wie die des Bariums ausgeführt (S. 190), nur wird die wässrige Lösung des Calciumsalzes kalt mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, ausserdem mit ihrem 3 bis 4-fachen Volumen Weingeist vermischt, um durch letzteren das darin unlösliche Calciumsulfat vollständig zu fällen; dies wird nach 12 Stunden abfiltrirt, auf dem Filter gesammelt, mit Weingeist vollständig ausgewaschen, getrocknet, in einem gewogenen Tiegel mässig geglühet und nach dem Erkalten gewogen. Beim Ueberführen des Calciums in Sulfat durch Abdampfen des mit Schwefelsäure übergossenen Salzes verfährt man ganz wie unter gleichen Umständen bei der Bestimmung des Bariums. Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Calciumsulfats,  $\text{CaSO}_4$ , von dem 100 Th. = 29.41 Th. Calcium entsprechen.

Die Bestimmung des Calciums als Carbonat wird ganz wie die des Bariums ausgeführt (S. 190), die vorhergehende Ueberführung in Oxalat in folgender Weise: Zur heissen wässrigen Lösung einer gewogenen Menge Calciumsalz fügt man überschüssiges Ammoniumoxalat, dann so viel Ammoniak, dass die Mischung darnach riecht, lässt 12 Stunden an einem warmen Orte zum Absetzen des gefällten Calciumoxalats stehen. Darnach giesst man erst die Flüssigkeit durch das Filter und bringt dann den durch Decantiren mit heissem Wasser ausgewaschenen Niederschlag darauf. Man bringt ihn nach dem Trocknen in einen gewogenen Platintiegel, verbrennt das Filter in einer Platinspirale, legt die Asche auf den umgedrehten Platintiegeldeckel, diesen so umgekehrt auf den Tiegel und erhitzt den Tiegel erst gelinde, dann stärker, bis sein Boden ganz schwach rothglüht. So wird er beim Hin- und Herziehen der Flamme unter dem Tiegel ziemlich gleichmässig 5 bis 10 Minuten im Glühen erhalten; dann lässt man erkalten und wägt. Weil dabei aber doch das entstandene Calciumcarbonat theilweis unter Kohlendioxydentwicklung in Calciumoxyd übergegangen sein kann, so muss man die Asche vom Tiegeldeckel in den Tiegel bringen, ein Stückchen Ammoniumcarbonat dazu legen, dies mit einem Tröpfchen Wasser befeuchten, Ammoniumcarbonat und Wasser wieder durch gelindes Glühen verdampfen lassen, und nach dem Erkalten den Tiegel noch einmal wiegen. Hat sein Gewicht zugenommen, so wiederholt man diese Operation so oft, bis das Gewicht des Tiegels constant bleibt. Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Calciumcarbonats,  $\text{CaCO}_3$ , von dem 100 Th. = 40.0 Th. Calcium entsprechen.

Um aus dem gefällten Calciumcarbonat resp. Calciumoxalat zur quantitativen

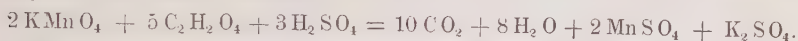


Bestimmung des Calciums Calciumoxyd zu erhalten, werden sie im gewogenen Platintiegel erst über der Gasflamme, dann etwa 15 Minuten lang über der Gebläseflamme zum Weissglühen erhitzt. Das Erhitzen wird so oft wiederholt, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht verliert. Gewicht des Tiegels mit Inhalt - Gewicht des Tiegels = Gewicht des Calciumoxyds,  $\text{CaO}$ , von dem 100 Th.

71.42 Th. Calcium entsprechen. - Zur Ueberführung des Carbonats und Oxalats in Sulfat zwecks quantitativer Bestimmung werden sie bereits stark im gewogenen Tiegel geglüht mit etwas Wasser befeuchtet, dazu überschüssige Salzsäure bis zur Lösung gesetzt; die Lösung wird darauf mit überschüssiger Schwefelsäure vermischt auf dem Wasserbade verdampft, das entstandene Sulfat im Tiegel über der Gasflamme gelinde geglüht und nach dem Erkalten der Tiegel gewogen (Berechnung wie oben). Uebrigens lässt sich aus dem gefällten Calciumoxalat auch direct die Menge des Calciums bestimmen, wenn es auf einem vorher bei  $100^\circ$  getrockneten und gewogenen Filter gesammelt ist und das Filter mit seinem Inhalt wieder bei  $100^\circ$  getrocknet und gewogen wird. Gewicht des Filters mit Inhalt - Gewicht des Filters = Gewicht des Calciumoxalats,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , von dem 100 Th. = 27.39 Th. Calcium entsprechen.

Sind die Calciumsalze, in denen Calcium zu bestimmen ist, in Wasser unlöslich, so löst man sie in Salzsäure. Entweicht dabei die Säure, z. B. Kohlensäure, oder scheidet sie sich fest aus, z. B. Kieselsäure beim Verdampfen der Lösung, so kann das Calcium aus der filtrirten, mit Ammoniak neutralisirten Lösung direct durch Ammoniumoxalat gefällt werden. Ist das nicht der Fall, liegt z. B. Phosphat vor, so wird seine nur schwach salzsaure Lösung erst mit Natriumacetat, dann mit Ammoniumoxalat versetzt, dabei alles Calcium als Oxalat ausgeschieden, weil die freie Salzsäure das Natriumacetat zersetzt, Essigsäure frei wird, welche das gefällte Calciumoxalat nicht löst.

Eine maassanalytische Bestimmung des Calciums beruht darauf, dass Oxalsäure durch Kaliumpermanganat zu Kohlendioxyd oxydirt wird, bei Gegenwart von Schwefelsäure neben Wasser auch Sulfate des Manganoxyduls und Kaliums entstehen:



Das aus der Lösung einer gewogenen Menge Calciumsalz mit Ammoniumoxalat gefällte, gut ausgewaschene, noch feuchte Calciumoxalat spritzt man mit einem Wasserstrahl aus der Spritzflasche in einen grossen Glaskolben, setzt viel Wasser und Schwefelsäure dazu, so dass sich das gebildete Sulfat fast löst, fügt dann unter Umschütteln aus einer Ausgussbürette zu der nun freie Oxalsäure enthaltenden Lösung eine titrirte Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung\*) so lange zu, bis die Mischung bleibend roth gefärbt erscheint, und berechnet aus den bis dahin gebrachten cbcm Chamäleonlösung die Menge des Calciums (Mohr).

\*) Es wird 1 g reines, lufttrocknes Calciumoxalat durch Glühen in einem Platintiegel in Calciumcarbonat verwandelt (s. oben), ferner 1 g desselben Calciumoxalats mit vielem Wasser und Schwefelsäure versetzt mit Chamäleonlösung beliebiger Concentration bis zur bleibend rothen Färbung der Lösung vermischt. Die bis dahin verbrauchten cbcm Chamäleonlösung entsprechen der Menge Calciumcarbonat, welche beim Glühen von 1 g Calciumoxalat erhalten war. Hat z. B. 1 g Calciumoxalat = 0.68 g Calciumcarbonat gegeben, sind 68 cbcm Chamäleonlösung beim Titiren zur Oxydation von 1 g Calciumoxalat nöthig gewesen, so entspricht 1 cbcm Chamäleonlösung  $0.68 : 68 = 0.01$  g Calciumcarbonat; = 0.004 g Calcium.

**Trennung des Bariums von Strontium und Calcium.** Sie werden alle drei als Carbonate gefällt, wenn eine mit Wasserstoffsulfidgas und Ammoniumhydrosulfid bereits behandelte, oder durch diese Reagentien nicht gefällt werdende Lösung einer Substanz schwach erwärmt mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss vermischt wird, vorher auch etwas Ammoniumchlorid zugesetzt war, um die Fällung des etwa gleichzeitig vorhandenen Magnesiums als Magnesiumcarbonat zu verhindern. Aus den Carbonaten sind nach dem Abfiltriren mit Säuren in Wasser lösliche und unlösliche Salze darzustellen: Sind alle drei z. B. in Salzsäure als Salze gelöst worden, so kann Barium von den beiden anderen getrennt werden durch Mischen der neutralen, oder schwach sauren Lösung mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure und  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens Weingeist, denn dabei scheidet sich nur Bariumkieselfluorid aus, kann abfiltrirt und durch Waschen mit schwachem Weingeist rein erhalten werden. — Oder es wird die Lösung aller drei Salze in Salzsäure nach Zusatz einer Lösung von 1 Th. Kaliumsulfat und 3 Th. Kaliumcarbonat gekocht, nur Barium wird als Sulfat, die übrigen Strontium und Calcium werden als Carbonat im Niederschlage sein, weil bei Gegenwart von Alkalisulfat, aber einem Ueberschuss von Alkalicarbonat in Lösung, von den erst entstehenden Sulfaten aller drei Metalle Calcium- und Strontiumsulfat allein in unlösliche Carbonate verwandelt werden. Bariumsulfat unverändert bleibt. Nach sorgfältigem Abwaschen des abfiltrirten Niederschlages mit Wasser wird er mit verdünnter Salzsäure übergossen, wobei Bariumsulfat ungelöst bleibt, Strontium- und Calciumchlorid entstehen und in Lösung gehen. — Oder: Sind alle drei Metalle als Sulfate aus Lösungen ihrer Salze gefällt, so werden sie mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat übergossen bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren 12 Stunden stehen gelassen; darnach wird die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen, der Rückstand noch einige Male in gleicher Weise mit Ammoniumcarbonat behandelt, endlich dieser abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen: Bariumsulfat ist unzersetzt geblieben. Strontium- und Calciumsulfat sind Carbonate geworden, die, wie schon angegeben, durch Salzsäure von ersterem zu trennen sind. Schneller noch erfolgt die Trennung, wenn man die Sulfate aller drei Metalle mit einer Lösung von 3 Th. Kaliumcarbonat und 1 Th. Kaliumsulfat übergossen einige Zeit kocht, wobei sehr bald Strontiumcarbonat und Calciumcarbonat entstehen, Bariumsulfat unzersetzt bleibt, also dann dem mit Wasser sorgfältig ausgewaschenen Niederschlage mit Salzsäure das Strontium- und Calciumcarbonat entzogen werden kann (s. oben).

Um Strontium und Calcium von einander zu trennen, benutzt man die Eigenschaft des Strontiumoxalats, auch bei überschüssigem Kaliumoxalat durch Kaliumcarbonatlösung vollständig in Strontiumcarbonat überzugehen, während Calciumoxalat bei überschüssigem Kaliumoxalat unverändert bleibt. Man verwendet eine Lösung von 2 Th. krystallisirter Oxalsäure und 2 Th. Kaliumcarbonat, die durch Erhitzen von entwickeltem Kohlendioxidgas befreit und darauf noch mit 3 Th. Kaliumcarbonat gemischt ist. Hiervon wird ein bedeutender Ueberschuss zur neutralen Lösung der Strontium- und Calciumsalze gesetzt, wodurch Strontiumcarbonat und Calciumoxalat gefällt werden. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen ist, wird er mit verdünnter Essigsäure übergossen, das Strontiumcarbonat als Acetat gelöst, während Calciumoxalat hinterbleibt. Letzteres ist, wie S. 222 angegeben, zu bestimmen; aus der essigsäuren Lösung aber wird mit Schwefelsäure und Weingeist das Strontium als Sulfat gefällt, dies abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen und seine Menge bestimmt (Fleischer). — Oder: Man lässt die concentrirte wässrige Lösung der Salze mit überschüssiger Lösung von Ammoniumsulfat in Wasser (1 : 4) gemischt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrirt

darauf das allein gefällte Strontiumsulfat ab, wäscht es mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung, bis das Ablaufende durch Ammoniumoxalat nicht mehr getrübt wird, glühet es vorsichtig und wägt. Das stark verdünnte Filtrat aber wird mit Ammoniumoxalat vermischt und das dadurch gefällte Calciumoxalat weiter, wie oben angegeben, bestimmt.

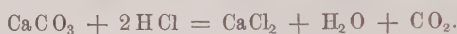
**Verbindungen des Calciums.** Calcium verbindet sich direct mit Sauerstoff (S. 220), erhitzt entzieht es ihn auch trockenem Kohlendioxydgase; es geht direct Verbindungen mit den meisten nichtmetallischen Elementen ein, verbrennt mit glänzendem, blendend weissen Licht beim Erhitzen in Chlor, in Jod- und Bromdampf, beim Aufwerfen auf kochenden Schwefel, beim Erhitzen mit Phosphor unter Steinöl. Es löst sich in verdünnter Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung, aber kaum etwas in rauchender Salpetersäure, oder concentrirter Schwefelsäure. Mit einer Reihe von Metallen lässt es sich legiren, mit Quecksilber giebt es ein Amalgam. Calciumverbindungen werden aber in der Regel nicht mit dem Metall dargestellt, sondern aus dem Calciumoxyd, -carbonat und -sulfat, diese werden durch Säuren, Kohle und andere Stoffe zersetzt in neue Verbindungen übergeführt.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor ist je eine Verbindung des Calciums bekannt.

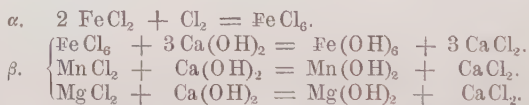
Calciumchlorid (Chlorcalcium, Salzsaurer Kalk),  $\text{CaCl}_2$ , krystallisirt  $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ . Das Salz wird in der Medicin nicht gebraucht, aber bei der chemischen Analyse, sowie zur Darstellung anderer Calciumsalze. Es ist im 14. Jahrhundert von Isaac Hollandus durch Erhitzen eines Gemenges von Kalk und Salmiak erhalten (I. 440) und von ihm *Sal ammoniacum fixum* genannt worden. Es kommt in vielen Salzsoolen, Mineralwässern, im Meerwasser, als Bestandtheil mehrerer Abraumsalze von Stassfurt vor (S. 219) und bildet sich unter mannigfachen Verhältnissen aus Calcium beim Erhitzen desselben in Chlorgas, bei seinem Lösen in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung ( $\text{Ca} + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$ ); aus Calciumoxyd (Kalk, Actzkalk) bei dessen Erhitzen in Chlorgas unter Freiwerden von Sauerstoff ( $\text{CaO} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}$ ) (Gay-Lussac und Thénard), bei seinem Zusammentreffen mit Wasserstoffchloridgas unter Wärmeerzeugung und Wasserbildung ( $\text{CaO} + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ); beim Uebergiessen von Calciumoxyd, -hydroxyd, -sulfid, -hydrosulfid und Calciumcarbonat mit Salzsäure unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, resp. Wasserstoffsulfid oder Kohlendioxyd. Gelegentlich wird es als Nebenproduct erhalten bei Darstellung anderer Präparate, z. B. bei der Darstellung von Salmiakgeist (I. 438), von Kaliumchlorat (S. 43), von Ammonium-

carbonat (S. 181), von Soda nach dem Ammoniakverfahren (S. 138), bei der Entwicklung von Kohlendioxydgas aus Marmor oder Kreide mit Salzsäure in den Mineralwasserfabriken (I. 724) u. s. w.

Um reines Calciumchlorid zu gewinnen, muss das fabrikmässig in einer oder der anderen Weise als Nebenproduct gewonnene rohe Salz von dem darin fast stets vorkommenden Eisen- und Manganchlorür befreit werden. Dazu wird es in Wasser gelöst, oder wenn es nicht zu Gebote steht, nimmt man eine Lösung von Marmor oder Kreide in Salzsäure:



Zur wenig sauren Lösung wird Chlor geleitet, bis sie schwach darnach riecht, dadurch ihr Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeführt ist; dann wird die Lösung mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und die Mischung einige Zeit erwärmt, wobei Eisenhydroxyd, Manganhydroxydul, und wenn die Lösung Magnesiumchlorid enthielt, auch Magnesiumhydroxyd gefällt werden. Mangan wird theilweis als Hydroxyd ausfallen, in so fern ein Theil seines Chlorürs durch Chlor in Chlorid verwandelt ist. Der stattfindende Process ist aus folgenden Gleichungen zu ersehen:



Die Lösung wird darauf filtrirt, mit reiner Salzsäure neutralisirt und entweder zur Krystallisation ziemlich weit eingedampft, oder zur Trockne verdampft, auch das trockne Salz noch in einem hessischen Tiegel geschmolzen.

Anstatt des Marmors oder der Kreide kann auch Aetzkalk genommen werden; wird er in reiner Salzsäure gelöst, so ist das Einleiten von Chlor in die Lösung meistens nicht nöthig, da er das Eisen und Mangan gewöhnlich schon als Oxyde enthält, in Lösung also schon ihre Chloride sein müssen, welche durch Kalkmilch zersetzt werden.

Der Rückstand von der Darstellung des Salmiakgeistes aus Ammoniumchlorid ist im Wesentlichen basisches Calciumchlorid (I. 439). Um aus ihm Calciumchlorid zu gewinnen, übergiesst man ihn mit Wasser, kocht auch eine zeitlang, neutralisirt dann die durch Absetzen geklärte Lösung mit Salzsäure und verdampft sie in einem eisernen Kessel zur Trockne, oder schmilzt das zurückbleibende Salz darin schliesslich und giesst die Schmelze aus. Zu den meisten Zwecken ist das so erhaltene Calcium-



chlorid direct zu verwenden; da es sehr hygroskopisch ist, muss es noch warm in verschliessbare Gefässe gebracht werden.

Krystallisirtes Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich aus einer ziemlich weit eingedampften Lösung in weissen, hexagonalen Säulen aus, welche mit denen des Strontiumchlorids isomorph sind, 1·7 spec. Gew. bei  $17^\circ$  haben (Favre und Valsen), bitter und herbe schmecken, bei  $29^\circ$  unter Vergrösserung ihres Volumens schmelzen. Liegen sie lange neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke oder im Vacuum, oder werden sie auf  $200^\circ$  erhitzt, so verlieren sie 4 Mol. Wasser; wird die zurückbleibende weisse, poröse Masse weiter und höher erhitzt, so verliert sie das Wasser fast ganz, das wasserfreie Salz schmilzt bei  $723^\circ$  (Carnelley), und erstarrt wieder beim Erkalten zu einer durchscheinenden, dichten Masse von strahlig-krystallinischem Gefüge. Das an der Luft geschmolzene Calciumchlorid enthält stets etwas Kalk, weshalb seine wässrige Lösung auch alkalisch reagirt, kalkfrei ist es nur beim Schmelzen in Wasserstoffchloridgas zu erhalten.

Geschmolzenes Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , beim Erkalten zu einer breite, durchsichtige Blätter enthaltenden weissen Masse erstarrt, hat 2·205 spec. Gew. bei  $0^\circ$  (Quincke), wird nach Beleuchtung (durch Insolation) hinterher im Dunkeln leuchtend, phosphorescirt, was schon Homberg 1693 beobachtet hatte und ihm den Namen Homberg's Phosphor verschaffte.

Sowohl krystallisirtes, als geschmolzenes Calciumchlorid sind stark hygroskopisch, nehmen begierig Wasser aus feuchter Luft auf und zerfliessen zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit (Oleum calcis); beide entziehen anderen Stoffen begierig Wasser, auch Gasen, daher ihre Verwendung im geschmolzenen oder trocknen, gekörnten Zustande zur Absorption von Wasserdampf in der Gasanalyse und der Elementaranalyse organischer Substanzen (I. 705 und 707).

Geschmolzenes Calciumchlorid löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung, krystallisirtes wasserhaltiges unter starker Erkältung; darauf beruht die Anwendung des letzteren zu Kältemischungen: 250 Th. mit 100 Th. Wasser vermischt erniedrigen die Temperatur von  $10\cdot8^\circ$  auf  $-12\cdot4^\circ$  (Rüdorff); 400 Th. krystallisirtes Chlorid mit 300 Th. trockenem Schnee gemengt lassen 700 Th. Quecksilber in einer Stunde erstarren, wird es als Pulver mit dem Schnee gemengt, so kann die Temperatur auf  $-48^\circ$  sinken. Nach Kremers lösen 100 Th. Wasser

|                |            |                              |
|----------------|------------|------------------------------|
| bei $10^\circ$ | $40^\circ$ | $60^\circ$                   |
| 63·35          | 120·48     | 138·89 Th. $\text{CaCl}_2$ . |

Eine Lösung von 50 Th. wasserfreiem Chlorid in 100 Th.

Wasser siedet bei 112°, von 200 Th. in 100 Th. Wasser bei 158°, von 325 Th. in 100 Th. Wasser bei 179·4° (Legrand); man benutzt solche concentrirte, hoch siedende Lösungen für Bäder zum Verdampfen hoch siedender Flüssigkeiten (Chlorcalciumbäder). Das spec. Gew. der Lösungen ist nach Gerlach:

| bei 1  | 5      | 10     | 20     | 30     | 40 Proc. CaCl <sub>2</sub> . |
|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------------|
| 1·0085 | 1·0426 | 1·0869 | 1·1822 | 1·2879 | 1·4033                       |

Wasserfreies und wasserhaltiges Calciumchlorid lösen sich auch leicht in Weingeist, wasserfreies Chlorid nimmt statt des Krystallwassers Weingeist, Holzgeist auf, krystallisirt aus den Lösungen mit diesen verbunden aus. Mit Wasser geben beide übersättigte Lösungen, z. B. geben 100 Th. Wasser und 700 bis 800 Th. krystallisirtes, oder 80 Th. wasserfreies Chlorid eine Lösung bei 40°, die weder beim Erkalten, noch beim Schütteln oder Zuwerfen von Glaspulver krystallisirt, aber es sogleich thut beim Zuwerfen eines Krystalls von Calcium-, Barium- oder Strontiumchlorid, dabei sich auch etwas zusammenzieht und auf 28 bis 29° erwärmt (Lefebvre).

Wird eine Calciumchloridlösung mit gelöschtem Kalk gekocht und siedend filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung ein basisches Calciumchlorid in langen, weissen Prismen aus, dessen Zusammensetzung die Formel  $\text{Ca}_2(\text{OH})\text{ClO}$ ,  $7 \text{H}_2\text{O}$ , =  $\frac{\text{Ca Cl}}{\text{Ca}(\text{OH})} > \text{O}$ ,  $7 \text{H}_2\text{O}$  ausdrückt (Grimshaw). Auch nimmt wasserfreies Calciumchlorid reichlich trocknes Ammoniakgas auf, zerfällt dabei zu einem voluminösen Pulver,  $\text{CaCl}_2$ ,  $8 \text{NH}_3$ , das an der Luft, beim Erhitzen und in Wasser sein Ammoniak wieder verliert, in Chlorgas gebracht sich entzündet.

Zu erkennen ist Calciumchlorid an seinen physikalischen Eigenschaften, sowie an den Reactionen, welche Calciumsalze (S. 221) und Chloride (I. 230) überhaupt geben. Zu prüfen ist es auf vollständige Löslichkeit in Wasser und Weingeist, speciell von Verunreinigungen auf Calciumsulfat: Dies wird beim Lösen des Salzes in Weingeist ungelöst bleiben, auch eine Fällung von Bariumsulfat aus der wässrigen Lösung durch Bariumchlorid (1 : 20) veranlassen; auf Magnesiumsalze: Bei ihrer Gegenwart fällt Ammoniak aus der wässrigen Lösung weisses Magnesiumhydroxyd, das in Ammoniumchlorid löslich ist; auf Aluminiumsalze: Sie veranlassen die Fällung der Lösung durch Ammoniumhydroxyd, Aluminiumhydroxyd scheidet sich aus; dasselbe wird auch aus der Lösung bei Anwesenheit von Aluminiumsalzen durch Ammoniak ausgeschieden, es löst sich aber nicht in Ammoniumchlorid auf (Unterschied von Magnesiumhydroxyd), jedoch in Natronlauge, und wird aus dieser Lösung gleich oder nach einiger Zeit wieder durch Ammoniumchlorid gefällt; auf Eisen: Ammoniak würde aus der wässrigen Lösung des Salzes braunrothes Eisenhydroxyd fällen, das weder in Ammoniumchlorid, noch in Natronlauge, wohl aber in Salzsäure löslich ist; diese Lösung des Niederschlages, sowie die ursprüngliche Salzlösung, wird bei einem Eisengehalt durch Kaliumferrocyanür Berlinerblau ausscheiden, sich auch beim

Erwärmen nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure durch Kaliumsulfocyanat roth färben, weil Eisenoxydsulfocyanat entstand.

Calciumjodid (Jodcalcium),  $\text{CaJ}_2$ . Seine Lösung wird zur Darstellung von Kaliumjodid verwendet, zu diesem Zweck durch Zersetzung von Eisenjodürjodid mit Kalkmilch, oder durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure mit Kalkmilch erhalten (S. 19), im geschmolzenen Zustande zur Gewinnung des Calciums verwendet (S. 220). Wird eine wässrige Calciumjodidlösung möglichst bei Luftabschluss bis zur Trockne und bis zur beginnenden Jodentwicklung verdampft, der Rückstand in einem gut bedeckten Porcellantiegel, der in Kohlenpulver in einem hessischen Tiegel steht, bis zum Schmelzen erhitzt, so bleibt Calciumjodid als eine aus perlgänzenden Blättchen bestehende Masse zurück, die sehr hygroskopisch ist, wie Calciumchlorid schmeckt, bei Luftzutritt erhitzt sich in Kalk und Jod zersetzt. Beim Erkalten einer heissen, wässrigen, concentrirten Calciumjodidlösung scheidet sich ein wasserhaltiges Calciumjodid in langen Nadeln aus. Die wässrige Lösung löst noch Jod auf (Gay-Lussac, Berzelius).

Calciumbromid (Bromcalcium),  $\text{CaBr}_2$ . Wird wie das Jodid aus den entsprechenden Bromverbindungen dargestellt, entsteht auch beim Erhitzen von Brom mit Kalkmilch und Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff ( $3\text{Br}_2 + 3\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{NH}_3 = 3\text{CaBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ ) (Stas), ferner beim Mischen einer Bromsulfidlösung, erhalten durch Lösen von 2 Th. Schwefel in 24 Th. Brom, mit einer aus 14 Th. reinem Kalk bereiteten Kalkmilch, wobei es neben Calciumsulfat und Wasser entsteht ( $3\text{Br}_2 + 4\text{Ca(OH)}_2 = 3\text{CaBr}_2 + \text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Faust). Es bleibt beim Verdampfen seiner Lösung zur Trockne als weisse, scharf bitter schmeckende, hygroskopische Masse von 3·32 spec. Gew. (Bödecker) zurück, schmilzt bei  $680^\circ$  (Carnelley), zersetzt sich in Glühhitze unter Verlust von Brom. Seine wässrige Lösung giebt nur schwer farblose, seideglänzende Prismen eines wasserhaltigen Jodids (Löwig u. A.).

Calciumfluorid (Fluorcalcium),  $\text{CaFl}_2$ . Kommt als Mineral, Flussspath genannt, nicht selten vor, findet sich krystallisirt in Hexaëdern und Octaëdern auf Zinnlagerstätten in Sachsen, Böhmen und Cornwallis, auf Silbergängen bei Freiberg, Annaberg in Sachsen, Kongsberg in Norwegen, auf Bleigängen in Cumberland und Northumberland, ferner in dichten Massen mächtige Gänge bildend bei Stollberg am Harz, Steinbach in Meiningen. Der Flussspath ist selten farblos, meistens blau bis meergrün, glasglänzend, hat 3·183 spec. Gew. (König), verknistert beim Erhitzen, phosphorescirt zum Theil nach dem Erhitzen, oder nach Insolation (I. 88), woher der Name Fluorescenz

für diese Erscheinung kommt; er schmilzt in hoher Temperatur, verliert bei starkem Glühen an der Luft allmählig Fluor und wird zu Calciumoxyd. Er dient bei vielen hüttenmännischen Operationen als Flussmittel, zur Bildung von Schlacken bei der Ausbringung von Metallen aus Erzen, wird zur Darstellung von Flusssäure (I. 272) und Kieselfluorwasserstoffsäure (I. 677) verwendet.

Calciumfluorid kommt wegen Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser in einigen Mineralwässern vor (S. 219), auch im Meerwasser; es ist im Thierkörper enthalten, namentlich unter den unorganischen Bestandtheilen der Knochen (I. 485), reichlich im Schmelz der Zähne, auch in Korallen und Muschelschalen. Künstlich ist es durch Zersetzung löslicher Fluoride durch Zusatz von Calciumchlorid zu gewinnen. Aus Kaliumfluoridlösung fällt es auf Zusatz von Calciumchlorid als durchscheinende, opalisirende Gallerte; auch frisch gefälltes Calciumcarbonat wird beim Uebergiessen mit Flusssäure unter Kohlendioxydentwicklung in körnig-pulvriges Calciumfluorid verwandelt. Es löst sich sehr wenig in Wasser (Wilson), merklich in kohlensäurehaltigem Wasser (Nicklès), auch in wässrigen Ammoniumsalzlösungen (H. Rose).

Calcium und Sauerstoff. Wie Barium und Strontium bildet auch Calcium zwei Oxyde und ein Hydroxyd:



Calciumoxyd, Kalk (Actzkalk), CaO. Kommt in der Natur nicht frei vor, kann auch nicht frei vorkommen, da es durch das Kohlendioxyd der Luft bald in Carbonat übergeführt werden würde. Es entsteht, ausser beim Oxydiren des Metalls an der Luft oder im Sauerstoff bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, beim Glühen von Calciumcarbonat unter Kohlendioxydentwicklung ( $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ), beim Glühen von Calciumnitrat,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , in einem Porcellankolben (Brügelmann); beim Schmelzen von Calciumjodid in trockenem Sauerstoffgas unter Freiwerden allen Jods (Berthelot). Es wird im Grossen durch Brennen von Kalksteinen, mehr oder weniger reinem Calciumcarbonat, in besonderen Oefen, den Kalköfen, dargestellt, die zweckmässig in der Nähe der Kalksteinbrüche angelegt werden und je nach dem Betriebe und dem zu verwendenden Brennmaterial verschieden eingerichtet sind.

In der Regel sind sie flaschenförmige Schachtöfen von 4 bis 6 m Höhe, 2 bis 3 m Durchmesser der grössten Weite und 60 bis 80 cbm Capacität, mit Sohle oder Rost unten oder seitwärts, auch mit mehreren seitwärts liegenden Rosten. In Oefen mit einer Sohle oder einem Rost wird über denselben in passender Ent-



fernung ein spitzbogenförmiges Gewölbe von Kalksteinstücken gebaut, darauf schichtenweis Kalksteine und Brennmaterial gebracht bis nahe zum oberen, offenen Theil des Ofens, der Gicht. Auch über diese hinaus wird der Ofen mit Kalksteinen bedeckt. Dann wird auf der Sohle, oder dem Rost unter dem Gewölbe Brennmaterial entzündet, die Flammen gehen durchs Gewölbe der Kalksteine hindurch und entzünden auch das dazwischen geschichtete Brennmaterial; langsam sinken die Kalksteine herunter, werden zuletzt weissglühend, mürbe und sind unter Verlust von Kohlendioxyd in Kalk, gebrannten Kalk, verwandelt. Sobald russfreie, helle Flammen aus der Gicht des Ofens schlagen ist der Brand gut. Man lässt den Ofen langsam erkalten, zieht den gaaren Kalk aus einem unten seitlich angebrachten Schürloch heraus, und bringt ihn völlig erkaltet sogleich in dichte Fässer, damit er aus der Luft nicht wieder Kohlendioxyd aufnehmen kann.

Ofen, welche seitwärts die Feuerung auf einem oder mehreren Rosten haben, werden meist ganz mit Kalksteinen gefüllt, nachdem unten vor jede seitliche Rostfeuerung zur besseren Vertheilung der Flamme aus Kalksteinen ein kleines Gewölbe gebaut ist. Die Flammen gehen durch die Kalksteine hindurch, die selbst aber gar nicht mit dem Brennmaterial in Berührung kommen, und wenn sie hell gelbroth aus der Gicht heraus schlagen, der Inhalt des Ofens weissglühend erscheint, so ist der Kalk gaar gebrannt und wird nach dem Abkühlen des Ofens herausgezogen.

Bei grossem Verbrauch des Kalks sind die Kalköfen zu continuirlichem Betriebe eingerichtet. Aus unten an der Seite des Ofens passend angebrachten Schürlöchern wird während des Brennens zeitweise ein Theil des gaaren Kalks glühend heiss herausgezogen, oben aber in die Gicht des Ofens eine entsprechende Menge von Kalksteinen für sich oder mit Brennmaterial geschichtet wieder aufgeschüttet. Bei gut geleiteter Arbeit kommt der Kalkstein von oben nach 6 bis 8 Tagen gut gebrannt unten an. Zum continuirlichen Betrieb werden häufig Schachtöfen benutzt von 12 bis 14 m Höhe und etwa 2 m Durchmesser, von Form eines Ellipsoids, oder eines umgekehrten, abgestumpften Kegels mit einer Sohle, oder einem Rost und einer oder mehreren Ausziehöffnungen. Sehr häufig ist der Rüdersdorfer Kalkofen im Gebrauch, welcher seitlich mehrere Rostfeuerungen und Ausziehöffnungen hat, aussen mit einer Mauer umgeben ist, zwischen der und dem inneren Schacht Raum zum Aufbewahren von Kalksteinen und Brennmaterial ist. Der Schacht wird ganz mit Kalksteinen gefüllt, auf die Gicht noch ein hoher Kegel von denselben aufgethürmt, der im Verhältniss erneuert wird, als unten der

gaare Kalk herausgezogen wird. Das Brennen dauert so lange als der Ofen es aushält.

Für Kalköfen zum continuirlichen Betriebe wird an einigen Orten Gasfouierung verwendet. Das Gas tritt aus einem ringsum den Ofen liegenden Canal durch Düsen in den unteren Theil des Ofens und verbrennt nach dem Entzünden auf Kosten der Luft, welche an der Sohle des Ofens durch Canäle zugeführt wird. Diese letzteren sind mit Fallthüren versehen, sind leicht zu öffnen und zu schliessen, dienen auch zum Herausziehen des fertigen Kalks. Dabei ist die Gicht des Ofens bedeckt, oben aber seitwärts ein Canal angebracht, durch den das beim Brennen aus den Kalksteinen frei werdende Kohlendioxydgas und die auch Kohlendioxyd enthaltenden Gasverbrennungsgase entweichen und für industrielle Zwecke, namentlich in den Zuckerfabriken zur Entkalkung von Zuckersaft, verwendet werden können.

Bei der Auswahl der Kalksteine zum Brennen sieht man sie frei von Magnesiumcarbonat, Sand, Thon und Eisensilicat zu erhalten. Ersteres würde beim Brennen Magnesiumoxyd werden, das den Kalk mager macht, die letzteren würden Calciumsilicat bilden, das den Kalkstein überzieht, so dass er sein Kohlendioxyd nicht ganz verlieren kann. In letzterem Falle würde der Kalk todtgebrannt sein, da er sich nur langsam, oder schwer mit Wasser löschen würde. Auch die Alkalien der Asche vom Brennmaterial, sowie ein Alkaligehalt der Kalksteine selbst befördern das Todtbrennen. Man nimmt daher am liebsten Urgebirgskalk, auch Grauwacken-, Muschel- und Plänerkalkstein, zur Gewinnung eines fast reinen Kalks, namentlich in kleineren Quantitäten, guten, grobkörnigen, chlorfreien weissen Marmor. Diesen bringt man in etwa nussgrosse Stücke zerschlagen in einen hessischen Tiegel, in dessen Boden mittelst einer eiserner Feile ein nicht zu enges Loch gebohrt ist. Er wird bedeckt in einem Holzkohlenfeuer so lange in einem gut ziehenden Glühofen erhitzt, bis eine herauszunehmende Probe des Kalks sich mit Wasser sogleich unter Erhitzung zu einem fetten Brei löset. Der Luftzug, welcher hierbei durch den Tiegel geht, befördert das Brennen sehr, denn bei Luftabschluss erhitzt entlässt das Calciumcarbonat sein Kohlendioxyd nicht. Daher wird auch das Brennen der Kalksteine im Grossbetriebe befördert, wenn während des Glühens Wasserdampf darüber, oder dazu in die Oefen geleitet wird.

Zur Darstellung von ganz reinem Kalk wird chlorfreier, gebrannter Marmor in einer Porcellanschale mit Wasser gelöscht, darauf mit reiner Salpetersäure so weit gelöst, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt, die Reaction der Lösung

stark alkalisch bleibt, dabei also Eisen und Aluminium als Hydroxyde gänzlich abgeschieden sein müssen. Nach einiger Zeit wird die Calciumnitratlösung filtrirt, durch Verdampfen concentrirt, darauf mit Aetherweingeist (1 : 2) gemischt, um Kieselsäure, Gyps, Calciumphosphat und eventuell Thonerde auszufällen. Darauf wird filtrirt, die nun reine Calciumnitratlösung destillirt, endlich ganz zur Trockne verdampft und das trockene Calciumnitrat durch Glühen in einen Porcellankolben in Kalk verwandelt (Brügelmann).

In der Pharm. germ. ist Calciumoxyd aufgenommen als

Gebrannter Kalk, *Calcaria usta* (*Calcaria, Calx viva*). Er ist eine weissliche, im reinen Zustande ganz weisse, amorphe, poröse Masse von 3·18 spec. Gew. (Filhol), 3·25 spec. Gew. (Brügelmann), welche selbst in stärkster Hitze nicht schmilzt, beim Weissglühen lebhaft leuchtet, an der Luft liegend rasch Wasser und Kohlendioxyd aufnimmt. Beim Uebergiessen mit  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  Th. Wasser nimmt er dieses erst durch Capillarität in den Poren auf, die das beim Brennen ausgetriebene Kohlendioxyd gelassen hat, die Luft wird unter Zischen ausgetrieben, dann aber vereinigt er sich mit dem Wasser chemisch unter Erhitzung, die bis zum Entzünden von Schwefel, Schiesspulver, selbst Holz steigen kann zu

Calciumhydroxyd (Gelöschter Kalk),  $\text{Ca(OH)}_2$ . Dies ist ein lockeres, zartes, weisses Pulver von 2·078 spec. Gew. (Filhol), das aus der Luft begierig Kohlendioxyd absorbirt, bei 100° unzersetzt bleibt, bei schwachem Glühen aber ohne zu schmelzen Wasser verliert und Kalk wird. Es scheidet sich als weisser Niederschlag aus Calciumsalzlösungen auf Zusatz von Natronlauge aus ( $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$ ), und hinterbleibt in kleinen hexagonalen Tafeln, oder Prismen beim Verdunsten wässriger Kalklösung im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure.

Kalk und Calciumhydroxyd lösen sich wenig, und mehr in kaltem als in heissem Wasser: 100 Th. Wasser von 13° haben gelöst 0·127 Th., von 19·5° = 0·123 Th., von 23° = 0·122 Th. Kalk (Pavesie und Rotondi); es ist aber hervorzuheben, dass die Löslichkeit des Kalks in Wasser verschieden ist je nach Ursprung und Beschaffenheit desselben, je nachdem er mehr oder weniger stark und lange erhitzt worden ist (A. Lamy); 100 Th. wässrige Kalklösung enthalten

|                 |            |                 |                    |
|-----------------|------------|-----------------|--------------------|
| bei 0° = 0·1362 | bis 0·143, | bei 30° = 0·114 | bis 0·119,         |
| " 10° = 0·1311  | " 0·138,   | " 60° = 0·0868  | " 0·0885,          |
| " 15° = 0·124   | " 0·134,   | " 100° = 0·0562 | " 0·0584 Th. Kalk. |
| (C. W. Cocx.)   |            |                 |                    |

Mehr als in Wasser löst er sich in Kochsalzlösung und Ammoniumchloridlösung, in Glycerin und Zuckerlösung. Eine wässrige Kalklösung hat die Pharm. germ. aufgenommen als

Aqua Calcariae, Kalkwasser (Aqua Calcis, Calcaria soluta). Es soll 1 Th. gebrannter Kalk mit der hinreichenden Menge Wasser gelöscht unter Umrühren mit 50 Th. Brunnenwasser übergossen, damit öfter durchgeschüttelt, nach einigen Stunden die Lösung vom Ungelösten abgegossen, in verschlossenem Gefäss aufbewahrt und vor dem Dispensiren filtrirt werden. Dabei bleibt die grössere Menge des Calciumhydroxyds ungelöst; sie giebt noch mehrere Male nach einander mit Wasser übergossen und damit durchgeschüttelt gutes Kalkwasser, ja es sind in der Regel die späteren Aufgüsse die reineren Lösungen des Calciumhydroxyds, weil der angewandte Kalk nicht selten etwas Alkali, Baryt und Strontian enthält, die, weil löslicher als Kalk, in die ersten Aufgüsse übergehen. Kalkwasser ist klar, farblos, schmeckt und reagirt alkalisch, wird beim Erhitzen trübe unter Abscheidung von Hydroxyd, bedeckt sich beim Stehen an der Luft mit einer Schicht von Calciumcarbonat und scheidet auf Zusatz von carbonatfreier Kalilauge reichlich Calciumhydroxyd aus. Manche Substanzen, wie Knochenkohle, grober Sand u. a. entziehen dem Kalkwasser mechanisch Kalk.

Giebt man zu 1 Th. Kalk 2·5 bis 3 Th. Wasser, so entsteht aus reinem Kalk unter heftigem Kochen ein weisser Kalkbrei, der sich fett, zähe und schlüpfrig anfühlt, aus magnesium- und thonreichem unter minderer Erhitzung ein kurzer, wenig geschmeidiger, magerer Brei. Darnach unterscheidet man in der Technik und Industrie fetten und mageren Kalk. Bei weiterem Verdünnen des Kalkbreies mit Wasser entsteht Kalkmilch.

Wasserfreier Kalk nimmt bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Kohlendioxydgas nicht auf, aber beginnt es aufzunehmen unter gewöhnlichem Druck bei 415° (Birnbaum und Mahn); er nimmt es, ohne ganz Carbonat zu werden, bei einer die Rothgluth nicht ganz erreichenden Temperatur auf (H. Rose), und wird sich wahrscheinlich bei einem Ueberschuss von Kohlendioxyd und genügend starkem Druck ganz damit sättigen, zu Calciumcarbonat umwandeln (Debray). Feuchtes Kohlendioxydgas nimmt er leicht auf, ebenso wie feuchter Kalk und Calciumhydroxyd leicht Kohlendioxyd aufnehmen und in Carbonat übergehen (s. dieses). Beim Ueberleiten von Wasserstoffsulfidgas über glühenden Kalk entstehen Calciumsulfid und Wasser ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$ ) (Berzelius); beim Glühen von 2 Th. Kalk und 1 Th. Schwefel in einem verschlossenen Tiegel ent-



steht kein Calciumpolysulfid, sondern Calciumsulfid und Calciumsulfat ( $4 \text{ CaO} + 2 \text{ S}_2 = 3 \text{ CaS} + \text{CaSO}_4$ ); beim Ueberleiten von Phosphordampf über glühendes Calciumoxyd entsteht ein Gemenge von Calciumphosphid und Calciumpyrophosphat, das zur Darstellung von flüssigem Phosphorwasserstoff Verwendung findet (I. 502) ( $14 \text{ CaO} + 14 \text{ P} = 5 \text{ Ca}_2 \text{ P}_2 + 2 \text{ Ca}_2 \text{ P}_2 \text{ O}_7$ ); wird endlich Calciumhydroxyd mit Kohle (Anthracit) gemengt und geglühet, so entsteht nach Vogel Kohlendioxyd und Wasserstoff neben Kalk ( $2 \text{ Ca(OH)}_2 + \text{C} = 2 \text{ CaO} + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2$ ).

Zu erkennen sind Calciumoxyd und Calciumhydroxyd an ihren physikalischen Eigenschaften, an allen für Calcium charakteristischen Reactionen, welche ihre Lösung in Salzsäure geben wird. Diese letztere dient auch zur quantitativen Bestimmung des Kalks: 100 Th. des daraus darzustellenden Calciumsulfats,  $\text{CaSO}_4$ , = 41.17 Th. Calciumoxyd; 100 Th. des daraus darzustellenden Calciumcarbonats,  $\text{CaCO}_3$ , = 56 Th. Calciumoxyd (S. 222).

Zu prüfen ist der Kalk und das Calciumhydroxyd in verdünnter Salpetersäure gelöst auf Magnesiumoxyd, Calciumsulfat, Thonerde, Eisenoxyd wie Calciumchlorid in wässriger Lösung (S. 228); ausserdem auf Carbonate: Bei ihrer Anwesenheit entwickelt der mit Wasser angeriebene Kalk auf Zusatz von Salzsäure Kohlendioxydgas, welches Kalkwasser trübt; auf Phosphate: Sie veranlassen die Bildung eines gelben Niederschlages in der mit etwas überschüssiger Salpetersäure dargestellten und erwärmten Lösung des Kalks auf Zusatz von nicht zu wenig Ammoniummolybdat. Der Gehalt des Kalkwassers an Calciumhydroxyd muss so gross sein, dass 100 cbcm desselben mit 1 cbcm verdünnter Schwefelsäure der Pharm. germ. (1.115 spec. Gew.) keine sauer reagirende Mischung geben (Biltz).

Ausgedehnte Verwendung findet der Kalk zur Darstellung chemischer und pharmaceutischer Präparate, in der chemischen Analyse; Kalkwasser wird direct als Medicament gereicht, mit Leinöl gemischt als Liniment bei Brandwunden verwendet. Besonders wird Kalk in der Technik gebraucht zur Darstellung verschiedener Präparate, z. B. des Chlorkalks, Salmiakgeists, zur Regeneration des Braunsteins; er dient als Baumaterial, namentlich zur Bereitung des Mörtels. Mörtel wird aus Kalkbrei und Sand dargestellt, das Gemisch wird breiig zwischen die Steine gebracht, erhärtet nach einiger Zeit und bindet die Steine fest zusammen. Die Ursache seines Erhärtens ist nicht sicher bekannt. Nach früheren Ansichten sollte es dadurch bedingt sein, dass der Sand allmählig mit dem Kalk ein Calciumsilicat bilde, oder durch Kohlendioxyd der Luft der Kalk in ein basisches Carbonat sich umwandle, der Sand lediglich dessen Bildung durch Lockerung der Mischung befördere. Aber nachdem man in antikem Mörtel nur Calciumcarbonat in wechselnder Menge nachgewiesen hat, weiss man, dass bei der Erhärtung des Mörtels an der Luft nur neutrales Calciumcarbonat entsteht, die Ursache der Erhärtung ist nicht daraus zu erklären.

Solcher Mörtel heisst speciell Luftmörtel. Er unterscheidet sich dadurch von Wassermörtel oder hydraulischem Mörtel, dass er nicht wie dieser unter Wasser erhärtet. Hydraulische Mörtel oder Cemente werden durch Brennen von thon- und eisenhaltigen Kalksteinen, selten durch Brennen einer Mischung von Thon und Kalksteinen dargestellt. Werden sie gepulvert mit Wasser angerieben, so erhärten sie bald. Die Ursache ihres Erhärtens mit Wasser ist ebenso wenig wie die des Luftmörtels bekannt, zumal da noch nicht einmal festgestellt werden konnte, welche chemischen Zersetzungen beim Brennen der thon- und eisenhaltigen Kalksteine stattfinden, ob dabei Silicate, oder Aluminate neben Silicaten entstehen, welche Wasser chemisch aufnehmen und binden, ob und welche mechanischen Wirkungen dabei thätig sind.



wird wie Strontiumsuperoxyd nach Thénard gewonnen, wenn man Wasserstoffsuperoxyd zu überschüssigem Kalkwasser giesst, oder zu einer mit etwas Salpetersäure angesäuerten Lösung von Natriumdioxyd Kalkwasser im Ueberschuss setzt (Conroy), den entstehenden Niederschlag von Calciumsuperoxydhydrat,  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , welcher aus schwer in Wasser, nicht in Weingeist löslichen, mikroskopisch kleinen tetragonalen Tafeln und Prismen besteht, auf  $130^\circ$  erhitzt, wobei er alles Hydratwasser verliert. Es ist ein weisses, lockeres, in Wasser schwer, in Weingeist und Aether nicht lösliches Pulver, das bei Rothgluth ohne zu schmelzen unter Sauerstoffentwicklung in Calciumoxyd übergeht (Schöne).

Oxysalze des Calciums. Kalk und Calciumhydroxyd geben ebenso wie Calciumsulfid und -carbonat mit denselben Säuren wie Baryt und Strontian Salze, die theilweis in Wasser leicht, theilweis darin schwer oder gar nicht löslich sind. In Wasser unlösliche Calciumsalze entstehen auch durch Wechselsersetzung der löslichen mit Alkalisalzen der betreffenden Säuren. Die wässrige Lösung der neutralen Calciumsalze reagirt neutral, die in Wasser unlöslichen lösen sich sämmtlich in Salpeter- oder Salzsäure, Calciumnitrat ist wie Calciumchlorid auch in Weingeist löslich. Beim Erhitzen verhalten sich die Calciumsalze wie Bariumsalze, nur verliert Calciumcarbonat bei niederer Temperatur Kohlendioxydgas, als Bariumcarbonat. In der Medicin und Pharmacie werden mehrere Calciumsalze gebraucht.

Chlorkalk, Bleichkalk. Der zu Bleichzwecken in sehr grosser Menge verbraucht werdende Chlorkalk ist zuerst fabrik-

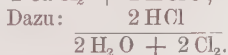
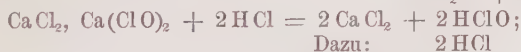
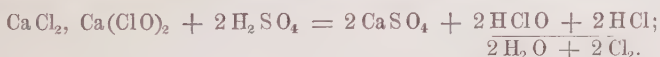
mässig 1799 von Tennant und Makintosh in Glasgow dargestellt worden. Er wird im Wesentlichen noch heute nach dem alten Verfahren, wenn auch mit verbesserten Apparaten, durch Einwirkung von Chlor auf pulvrigen, gelöschten Kalk erhalten, und in der Regel ist seine Fabrikation mit der der Soda verbunden, weil bei ihr Salzsäure als Nebenproduct gewonnen wird, welche zur Darstellung von Chlor am besten zu verwerthen ist.

Sehr viele Untersuchungen sind zur Ermittlung der Constitution des Chlorkalks angestellt worden, aber die Resultate derselben widersprechen sich oft, so dass eine bestimmte, allseitig befriedigende Antwort auf die Frage nach seiner Constitution und der damit eng verbundenen nach seiner Bildung noch nicht gegeben werden kann.

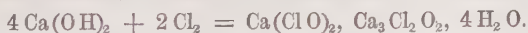
Nach der ältesten von Balard 1835 ausgesprochenen, von Vielen noch jetzt als richtig bezeichneten Ansicht ist der Chlorkalk ein Gemenge von Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , und Calciumhypochlorit,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , entstanden aus Calciumhydroxyd und Chlor nach der Gleichung:



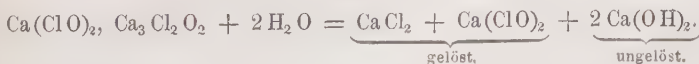
Begründet wird diese Ansicht durch die Zersetzung des Chlorkalks mit Säuren, welche daraus neue Calciumsalze bilden und entweder unterchlorige Säure und Salzsäure frei machen, die sich sogleich unter Chlorentwicklung zersetzen, oder nur unterchlorige Säure frei machen, die sich eventuell mit später zugesetzter Säure, z. B. mit Salzsäure, weiter zersetzt:



Dieser auch von Berzelius getheilten Ansicht stellten 1861 Fresenius und F. Rose eine andere gegenüber, wonach der Chlorkalk ein Gemenge von je 1 Mol. Calciumhypochlorit und basischem Calciumchlorid nebst 4 Mol. Wasser sein sollte, entstanden nach der Gleichung:



Mit Wasser sollte sich das basische Chlorid in Chlorid und Hydroxyd zerlegen, ersteres sich zugleich mit dem Hypochlorit lösen und Calciumhydroxyd ungelöst bleiben:

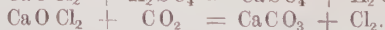
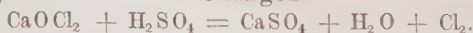


So war es einzusehen, warum beim Einwirken von Chlor auf Calciumhydroxyd dies nicht ganz zersetzt wurde, warum 4 Mol. Calciumhydroxyd nur 2 Mol. Chlor aufzunehmen vermochten, es gingen eben 2 Mol. Calciumhydroxyd mit dem erst entstandenen Calciumchlorid unter Wasserabgabe eine basische Verbindung ein, die Chlor nicht weiter zersetzte. Es war erklärt, warum Chlorkalk sich nicht ganz in Wasser löste, Calciumhydroxyd ungelöst blieb.

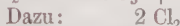
J. Kolb bestätigte 1867 die Angabe, dass beim Uebergiessen des Chlorkalks mit Wasser Calciumhydroxyd ungelöst bleibt; auch nach ihm war dies nicht als solches im Chlorkalk enthalten, sondern es war mit den übrigen Bestandtheilen des Chlorkalks zu einer Verbindung vereinigt, welche Wasser in lösliches Calciumchlorid und -hypochlorit, sowie in unlösliches Calciumhydroxyd zersetzte. Die Bildung des Chlorkalks und seine Zersetzung durch Wasser erfolgten nach seiner Ansicht nach den Gleichungen:



Inzwischen war schon oft, zuerst von Claubry, der Chlorkalk einfach als eine direct entstandene Verbindung von Calciumoxyd und Chlor angesehen,  $\text{CaOCl}_2$ , es war nur unentschieden geblieben, wie beide verbunden betrachtet werden konnten. Von Neuem vertrat 1873 Göpner diese Ansicht; er liess Salzsäure, Schwefelsäure, Kohlendioxyd auf überschüssigen Chlorkalk einwirken, erhielt dabei nie unterchlorige Säure, sondern stets freies Chlor und schloss daraus, dass der Chlorkalk kein Hypochlorit und nur wenig Chlorid enthalte, dass seine Zersetzung z. B. mit Schwefelsäure oder Kohlendioxydgas einfach erfolge nach den Gleichungen:



Das stets im Chlorkalk neben der Verbindung  $\text{CaOCl}_2$  noch vorkommende Calciumchlorid rührt nach Göpner daher, dass in dem auf Kalk einwirkenden Chlor stets etwas Salzsäure, auch Kohlensäure, enthalten sei, die mit dem Calciumhydroxyd direct, oder unter Mitwirkung des Chlors, Calciumchlorid bilden:

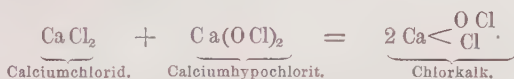


Und indem nun das so gebildete Calciumchlorid einen Theil des Calciumhydroxyds mechanisch einhüllte, wurde es vor der

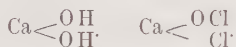


Einwirkung des Chlors geschützt. Daher kommt es nach Göpner, dass stets eine nicht geringe Menge unzersetztes Calciumhydroxyd im Chlorkalk vorkommt, dies bei seinem Uebergiessen mit Wasser ungelöst bleibt. Auch Wolters ist dieser Ansicht, nur meint er, dass nicht allein Calciumchlorid, sondern auch die Verbindung  $\text{CaOCl}_2$  selbst einen Theil des Calciumhydroxyds umhüllt und vor Zersetzung schützt, Richter und Junker aber meinen, dass durch gebildetes Calciumchlorid und dem Chlorkalk selbst dem einwirkenden Chlor die Feuchtigkeit entzogen werde, trocknes Chlor nicht auf Calciumhydroxyd einwirke und deshalb ein Theil des Calciumhydroxyds bei der Behandlung mit Chlor unverändert im Chlorkalk bleibe.

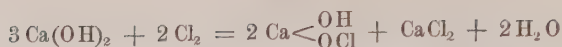
Zu Göpner's Angaben bemerkte schon in demselben Jahre Schorlemmer, dass man beim Destilliren von Chlorkalk mit einer zum Freimachen der unterchlorigen Säure gerade genügenden Menge Salpetersäure leicht unterchlorige Säure gewinne ( $2 \text{CaOCl}_2 + 2 \text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaCl}_2 + 2 \text{HClO}$ ), dass nach dem Ausziehen des Chlorkalks mit wenig Wasser in späteren wässrigen Auszügen Calcium und Chlor constant in dem Verhältniss enthalten seien, wie es die Formel  $\text{CaOCl}_2$  verlangt. Er schliesst sich demnach einer schon von Odling ausgesprochenen Ansicht an, dass der Chlorkalk kein Gemenge von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid ist, sondern eine jener Formel  $\text{CaOCl}_2$  entsprechend zusammengesetzte Verbindung, die dann aufzufassen ist als eine zur einen Hälfte aus Chlorid, zur andern Hälfte aus Hypochlorit bestehende Verbindung, oder als Calciumhypochlorit, in dem ein Säurerest,  $\text{OCl}$ , durch Chlor ersetzt ist:



Diese Ansicht theilte auch F. Kopfer 1875, nur P. Caspari war geneigt den Chlorkalk als Calciumhydroxyd aufzufassen, in dem sowohl ein Hydroxyl, wie ein Hydroxylwasserstoff durch Chlor ersetzt sei:



Die neueste Ansicht über die Constitution des Chlorkalks hat Stahl Schmidt 1875 ausgesprochen. Er glaubt auf Grund vieler Versuche annehmen zu müssen, dass Chlorkalk ein Calciumhydroxyd sei, in dem ein Hydroxylwasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt ist, gemengt mit Calciumchlorid, seine Bildung nach der Gleichung



erfolge, dass er sich beim Uebergiessen mit Wasser zersetze in Calciumhypochlorit, das mit dem vorhandenen Calciumchlorid sich auflöse, während Calciumhydroxyd ungelöst bleibe:

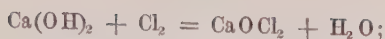


Das Calciumhydroxyd, welches beim Behandeln des Chlorkalks mit Wasser ungelöst bleibt, ist also auch nach Stahl-schmidt's Ansicht nicht als solches in demselben enthalten, sondern bildet sich erst daraus, weshalb es einzusehen ist, dass selbst durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Chlorkalk nicht ein solcher erhalten werden kann, der mit Wasser vermischt kein Calciumhydroxyd ausscheidet.

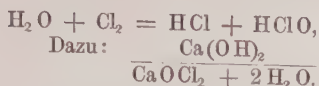
Von allen diesen verschiedenen Ansichten über die Constitution des Chlorkalks liegt bei der folgenden Besprechung seiner Bildung, Darstellung und Zersetzung die Odling'sche zu Grunde, wonach der Chlorkalk entsprechend der Formel  $\text{CaOCl}_2 = \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{O} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ , zusammengesetzt ist. Doch ist die Zusammensetzung

des im Handel vorkommenden Chlorkalks nie ganz constant; er enthält in der Regel etwas Calciumhydroxyd, abgesehen davon kann aber meistens ein guter Chlorkalk des Handels nach allen darüber gemachten Untersuchungen als annähernd der Formel  $\text{CaOCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt angesehen werden.

Ueber die Bildung des Chlorkalks sind mehrere Untersuchungen angestellt worden. Gebrannter Kalk (Calciumoxyd) nimmt kein trocknes Chlor auf, trocknes, reines Calciumhydroxyd absorbirt es nur unter bestimmten Bedingungen; dagegen nehmen feuchtes Calciumhydroxyd und Kalkmilch reichlich Chlor auf. Graham und Merz hatten nachgewiesen, dass bei 100° getrocknetes Calciumhydroxyd nur Spuren Chlor aufnehmen könne, ersterer erkannte aber, dass es neben Schwefelsäure ausgetrocknet reichlich davon absorbire. Tschigianjan, Fricke und Reimer haben dann 1869 nachgewiesen, dass beim Einwirken von trockenem Chlor auf bei 100 bis 120° getrocknetes Calciumhydroxyd nur dann Chlorkalk entsteht, wenn es sich erwärmen kann, z. B. bei gleichzeitiger Anwesenheit organischer Stoffe, auf die das Chlor zersetzend einwirkt, oder wenn es von aussen erwärmt wird, nicht aber bei Abkühlung auf 0°, dass es jedoch bei jeder Temperatur in Chlorkalk übergeht, wenn ihm Wasser, selbst nur 0.4 Proc., beigemengt ist, dieses also den Process der Chlorbildung einleitet. Im ersteren Falle erfolgt die Bildung in folgender Weise:



in letzterem unter Vermittlung des Wassers nach folgenden Gleichungen:



Das in beiden Fällen neben Chlorkalk entstehende Wasser wird immer wieder von Neuem die Aufnahme des Chlors vom Calciumhydroxyd einleiten und vermitteln, die Chlorkalkbildung kann stetig fortschreiten. Und ist das verwendete Chlor, wie gewöhnlich, salzsäurehaltig, so bildet die Salzsäure mit dem Calciumhydroxyd neben Calciumchlorid auch Wasser ( $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), das dann auch den Process einleiten kann. Bei der fabrikmässigen Darstellung des Chlorkalks wird stets feuchtes Calciumhydroxyd mit feuchtem Chlor behandelt.

In der Pharm. germ. ist der Chlorkalk aufgenommen und bezeichnet als

Chlorkalk, *Calcaria chlorata* (*Calcaria hypochlorosa*, *Calx chlorata*). Zur fabrikmässigen Darstellung desselben muss ein möglichst eisen- und manganfreier Kalk verwendet werden, der auch nicht zu viel Magnesia enthalten darf, da letztere bei der Chloreinwirkung zur Bildung von Magnesiumchlorid Veranlassung giebt, das sehr hygroskopisch ist, den Chlorkalk feucht machen würde. Solcher Kalk wird mit beinahe der Hälfte seines Gewichts Wasser nach und nach gleichmässig besprengt, so dass er ganz zu Pulver zerfällt. Dies wird gesiebt, vor der Behandlung mit Chlor aber noch mehrere Tage in verschlossenen Kästen liegen gelassen, weil es dann erfahrungsmässig leichter Chlor aufnimmt, als wenn es frisch angewendet wird. Nunmehr kommt das Kalkpulver in die Absorptionskammern, um hier mit Chlor zusammenzutreffen. Sie sind aus Bleiplatten, aus innen stark mit Asphaltfirniss bestrichenen Eisenplatten, oder getheertem Holz, aus mit Theer getränkten Sandsteinplatten gebaut, zu zweien mit einander durch ein Rohr verbunden, etwa 18 m lang, 5.5 m breit und 2 m hoch; die eine ist mit dem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung, in dem entweder natürlicher, oder nach Weldon's Verfahren regenerirter Braunstein mit Salzsäure zersetzt wird (I. 208), oder in dem nach Deacon's Verfahren ein Gemenge von Wasserstoffchloridgas und Luft in hoher Temperatur zersetzt, ein mit viel Stickstoff gemengtes Chlorgas entwickelt wird (I. 210).

Früher wurde allgemein der gelöschte Kalk auf über einander stehende Hürden ausgebreitet in die Kammern gebracht,

jetzt geschieht das nur, wenn nach Deacon's Verfahren gewonnenes Chlor verwendet wird, denn da dies mit vielem Stickstoff gemengt ist, so wird das Chlor schwierig und nur absorbirt, wenn das Gas systematisch durch dünne, auf den Hürden liegende Kalkschichten streicht. Sonst schichtet man allgemein das Kalkpulver etwa 15 cm hoch auf den Boden der Kammern. Das Chlorgas geht in die erste Kammer aus dem Entwicklungsapparat durch ein längeres, etwas aufsteigendes, thönerne Rohr und eine thönerne, zweihalsige, leere Waschflasche, die von aussen gekühlt wird, um dadurch das Gas möglichst von Wasserdampf zu befreien, das den Kalk der Kammer zu feucht machen würde, auch um übergerissene Manganchlorürlösung zurück zu halten. Man leitet das Chlor zu, bis die erste Kammer damit gefüllt ist, was durch seitlich in der Kammer angebrachte Glasscheiben zu beobachten ist, lässt dann 1 bis 2 Tage stehen, rührt den Kalk um, leitet wieder Chlor so lange und so oft zu, bis der Kalk etwa 36 Proc. Chlor absorbirt hat. Dabei wird die Operation so geleitet, dass die Temperatur in der Kammer 50° nicht übersteigt. Nach Beendigung der Chlorkalkbildung wird die zweite Kammer direct mit dem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung gesetzt, die erste aber mit dem Schornstein verbunden, durch den nach kurzer Zeit das überschüssige Chlor soweit herausgezogen ist, dass ein Arbeiter durch eine Seitenthür hineingehen, den Chlorkalk mit hölzernen Schaufeln herausholen, die Kammer wieder mit neuem Kalkpulver beschicken kann. Letztere wird dann als zweite mit der nunmehr ersten verbunden, bis auch in dieser der Chlorkalk fertig gebildet ist u. s. w.

Der gewonnene Chlorkalk muss vor der Verpackung durch Umschaufeln gut gemischt werden, darf erst dann in Fässer gebracht werden, nachdem er auf mindestens 21° abgekühlt ist. Wird er, wie es leicht in heissen Sommertagen geschehen kann, wärmer in Fässer verpackt, so tritt leicht freiwillige Zersetzung ein, oft sehr rasch und so vollständig, dass er ganz werthlos ist (C. Opl.). Auch ein vor der Verpackung von Sonnenlicht direct getroffener Chlorkalk zersetzt sich freiwillig beim Aufbewahren.

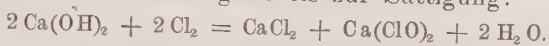
Die günstigste Zeit zur Chlorkalkfabrikation ist der Winter; im Sommer bei grosser Hitze geht viel vom zugeleiteten Chlor verloren, während des Winters ist ein 36 Proc. Chlor liefernder Chlorkalk leicht zu erhalten, während des Sommers nicht mehr als ein 30 Proc. lieferndes Präparat.

Chlorkalk ist ein weisses, amorphes, trocknes, oft auch krümeliges Pulver, das schwach nach unterchloriger Säure riecht, herbe schmeckt. Wie schon erwähnt zersetzt er sich öfter beim



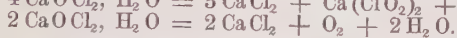
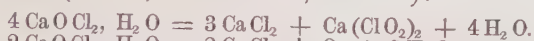
Aufbewahren von selbst unter Entwicklung von Sauerstoff, weshalb mit Chlorkalk gefüllte, fest verschlossene Gefässe nicht selten explodiren, ohne Zweifel durch den Druck des entwickelten Gases, es bleibt ein nicht mehr bleichend wirkendes, feuchtes Gemenge von Calciumchlorid und Calciumchlorat zurück.

An der Luft wird der Chlorkalk allmählig feucht, nimmt Wasser und Kohlendioxyd unter Erwärmung und Abgabe von Sauerstoff auf; beim Anreiben mit Wasser verwandelt er sich unter Erwärmung in einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Brei; kommt mehr und mehr Wasser hinzu, so gehen Calciumchlorid und Calciumhypochlorit in Lösung (Fresenius, Kolb, Stahl Schmidt), während Calciumhydroxyd bis auf einen kleinen, seiner Löslichkeit in wässriger Calciumchloridlösung entsprechenden Theil, ungelöst bleibt. Solche wässrige Chlorkalklösung, welche farblos ist, alkalisch reagirt, wie Chlorkalk riecht und schmeckt, entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch nicht ganz bis zur Sättigung:

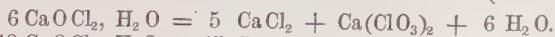


Das gelöste Calciumhypochlorit scheidet sich aus dieser Lösung in Prismen aus, wenn sie concentrirt im luftleeren Raum neben Schwefelsäure verdampft wird, es ist nur gar zu leicht zersetzlich, entspricht der Formel  $\text{Ca}(\text{ClO})_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$  (Kinzgett). Auch Weingeist zersetzt den Chlorkalk, und löst das entstandene Calciumchlorid auf (Göpner u. A.).

Im Sonnenlicht wird trockner Chlorkalk ebenso wie seine wässrige Lösung theilweis, je nach Intensität der Beleuchtung, in Calciumchlorid und Calciumchlorit zersetzt, zugleich wird Sauerstoff frei (Kolb, Bobierre, Riche):



Beim Erhitzen des Chlorkalks entstehen zunächst Calciumchlorid und Calciumchlorat, wobei das zugleich frei werdende Wasser die Masse breiig macht (Kolb), in hoher Temperatur entwickelt sich auch Sauerstoff aus dem Chlorat (Kolb, Morin):

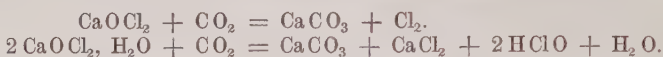


Nach Morin entwickelt flüssiger Chlorkalk, durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch erhalten, schon beim Sieden Sauerstoff, nach Kolb geht die Zersetzung nicht so schnell wie mit pulvrigem Chlorkalk vor sich, nach Schlieper entwickeln verdünnte Chlorkalklösungen beim Kochen erst dann Sauerstoff, wenn sie concentrirter werden und natürlich sich dabei die Menge ihres Calciumchlorats verringert.

Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Chlorkalk ein, in seine wässrige Lösung aber geleitet entstehen Calciumchlorid und unterchlorige Säure (Kolb, Schorlemmer):

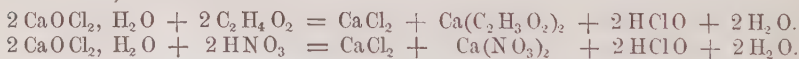


Trocknes Kohlendioxydgas zersetzt trocknen Chlorkalk nur langsam, verwandelt ihn theilweis in Calciumcarbonat unter Entwicklung von Chlor, feuchter Chlorkalk aber giebt ebenso wie seine wässrige Lösung mit Kohlendioxydgas Calciumcarbonat, Calciumchlorid und unterchlorige Säure (Kolb):



In letzterer Weise wird der Chlorkalk auch in feuchter, kohlensäurehaltiger Luft zum Theil zersetzt, deshalb riecht er in offenen Gefässen stehend nach unterchloriger Säure.

Ebenso wie feuchtes Kohlendioxyd entwickeln solche Säuren aus Chlorkalk nur unterchlorige Säure, welche Calciumchlorid nicht zersetzen, oder wenn sie es thun, welche in so mässiger Menge zugesetzt werden, dass sie nur zur Zersetzung des Calciumhypochlorits hinreichen, welches je nach Ansicht über die Constitution des Chlorkalks in diesem neben Calciumchlorid schon vorkommt, oder aus ihm erst neben Calciumchlorid entsteht. Mischt man Chlorkalk mit verdünnter Essigsäure, oder mit mässigen Mengen Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, so riecht die Mischung nach unterchloriger Säure, beim Destilliren derselben geht nur unterchlorige Säure über (Kopfer, Schorlemmer):



Wirken dagegen grössere Mengen Säure auf Chlorkalk, welche Calciumhypochlorit und Calciumchlorid zersetzen, oder sich mit der frei werdenden unterchlorigen Säure umsetzen, so wird Chlor frei. Mischt man Chlorkalk mit überschüssiger Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure, so riecht die Mischung nach Chlor, sie entwickelt beim Erwärmen Chlor:



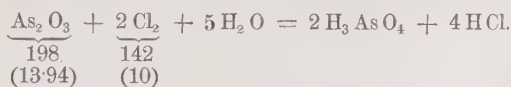
Auf dieser leichten Entwicklung von Chlor aus Chlorkalk beruht seine Verwendung als Bleichmittel, zur Oxydation vieler oxydirbarer Körper; er ist gleichsam Chlor in transportfähiger Form, immerhin haltbarer wie Chlor in wässriger Lösung.

Zu erkennen ist Chlorkalk an seinen physikalischen Eigenschaften, an der Chlorentwicklung bei Zusatz überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure, auch daran, dass seine wässrige Lösung die Reactionen auf Hypochlorit giebt wie Natriumhypochloritlösung (S. 101). Zur Nachweisung des Hypochlorits neben Chlorid wird die wässrige Chlorkalklösung etwa 5 Minuten lang mit Quecksilber geschüttelt: Dabei wird durch das Hypochlorit gelbes, an den Gefässwänden leicht fest haftendes Quecksilberoxyd gebildet ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{Hg}_2 = 2 \text{HgO} + \text{CaCl}_2$ ), während Calciumchlorid nebst dem aus Hypochlorit entstandenen Chlorid gelöst bleibt: dies wird ebenso wenig wie etwa vorhandenes Calciumchlorit oder Calciumchlorat beim Schütteln der Lösung mit Quecksilber zer-  
setzt (W. Wolters).

Zu prüfen ist der Chlorkalk in salzsaurer Lösung auf Magnesiumsalze und Eisen wie Calciumchlorid (S. 228), hauptsächlich auf die Menge Chlor, welche er bei der Behandlung mit Säuren frei entwickelt, auf die Menge seines activen oder wirksamen Chlors, nach welcher sein Werth bemessen wird. Da er neben der Verbindung  $\text{CaOCl}_2$  auch wohl etwas Calciumchlorid und Calciumchlorat enthalten kann, deren Chlor durch Säuren nicht frei wird, so giebt eine Bestimmung des gesammten Chlors in einem Chlorkalk keinen Anschluss über seinen Werth, sondern nur allein die Bestimmung des activen Chlors. Die Menge des letzteren schwankt im Chlorkalk des Handels zwischen 10 bis 33 Proc., sie beträgt durchschnittlich 28 Proc.; sie würde, wenn der Chlorkalk nur  $\text{CaOCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  wäre, 49 Proc. betragen, da er aber stets auch Calciumhydroxyd, auch wohl überschüssiges Wasser enthält, so ist sie stets geringer, sie soll nach der Pharm. germ. mindestens 25 Proc. betragen.

Der Gehalt des Chlorkalks an activem Chlor wird nach verschiedenen maasanalytischen Methoden bestimmt, die sich sämmtlich auf die oxydirende, oder sonst zersetzende Wirkung der darin hauptsächlich vorkommenden Verbindung  $\text{CaOCl}_2$ , oder des daraus durch Säuren frei zu machenden Chlors gründen. Es werden zu diesen Bestimmungen am besten 7.1 g Chlorkalk erst mit wenig, darauf mit mehr Wasser zu einem feinen Brei angerieben, dieser wird mit Wasser zu 1 l verdünnt und die trübe Mischung direct verwendet.

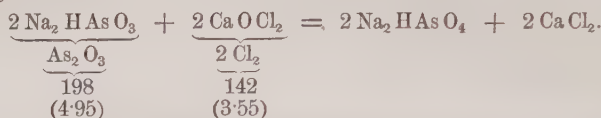
Methode von Gay-Lussac: Sie beruht auf Oxydation von Arsen-  
trioxyd bei Gegenwart von Wasser durch Chlor zu Arsensäure. Es werden 13.94 g reines Arsen-  
trioxyd in der zur Lösung nöthigen Menge Natronlauge gelöst, die Lösung wird mit Wasser und überschüssiger Salzsäure gemischt und schliesslich mit Wasser zu 1 l verdünnt: 1 cbcm = 0.01394 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , = 0.01 g Cl:



Zu 25 cbcm dieser Arsen-  
trioxydlösung wird ein Tropfen Indigolösung, dann aus einem Maaseylinder, oder einer Ausguss-Bürette so lange von der oben angegebenen Chlorkalklösung gesetzt, bis nach tüchtigem Schütteln alles Arsen-  
trioxyd durch das Chlor oxydirt ist, welches die überschüssige Salzsäure der Mischung aus Chlorkalk entwickelte, und auf weiteren Zusatz von Chlorkalk-  
lösung freies Chlor auftritt, was daran erkannt wird, dass die blaue Mischung sogleich durch die oxydirende Wirkung des Chlors auf Indigblau entfärbt wird. Sind bis dahin z. B. 120 cbcm Chlorkalklösung verbraucht, welche 0.852 g Chlorkalk entsprechen ( $1000 : 120 = 7.1 : 0.852$ ), also Chlor für 25 cbcm Arsen-  
trioxydlösung lieferten, welche 0.25 g Chlor entsprechen, so enthält der Chlorkalk 29.3 Proc. actives Chlor nach der Gleichung  $0.852 : 100 = 0.25 : 29.3$ .

Da bei dieser in Fabriken häufig ausgeführten Bestimmung leicht etwas Chlor verloren geht, weil Arsentrioxyd in saurer Lösung durch Chlor nur langsam, oft unvollständig in Arsensäure übergeführt wird, so ist es besser sie nach Penot's Vorschlage mit einer alkalischen Arsentrioxydlösung auszuführen, da in solcher das Trioxyd rasch und vollständig durch Chlor zu Arsensäure oxydirt wird.

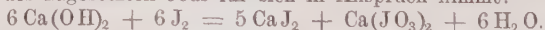
Methode von Penot. Sie beruhet auf Oxydation von Natriumarsenit in alkalischer Lösung durch Chlorkalk zu Natriumarsenat. Es werden 4.95 g reines Arsentrioxyd nebst 20 bis 25 g krystallisirtes Natriumcarbonat mit Wasser zu 1 l gelöst, =  $\frac{1}{10}$ -Normallösung : 1 cbcm = 0.00495 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ . = 0.00355 g Cl:



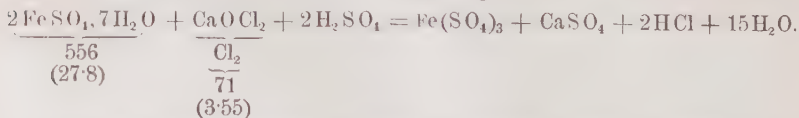
Zu 50 cbcm Chlorkalklösung (0.355 g Chlorkalk) wird so lange aus einer Bürette  $\frac{1}{10}$ -Normalarsenitlösung unter Umrühren gesetzt, bis ein Tropfen der trüben Mischung mit einem dünnen Glasstab auf Kaliumjodidkleisterpapier gebracht dieses nicht mehr durch frei werdendes Jod bläuet. demnach aller Chlorkalk zur Oxydation verbraucht und in Calciumchlorid umgewandelt ist. So viele cbcm Natriumarsenitlösung bis dahin verbraucht sind, so viele Procente actives Chlor enthält der Chlorkalk. Sind z. B. 28 cbcm verbraucht, so entsprechen sie  $28 \times 0.00355 = 0.0994$  g Chlor, und da diese von 50 cbcm Chlorkalklösung, = 0.355 g Chlorkalk, geliefert wurden, so enthält der Chlorkalk entsprechend der Anzahl verbrauchter cbcm Natriumarsenitlösung 28 Proc. actives Chlor nach der Gleichung  $0.355 : 100 = 0.0994 : 28$ .

Mohr empfiehlt bei dieser Bestimmung statt des Natriumarsenits Kaliumarsenit anzuwenden, das durch Lösen von 4.95 g Arsentrioxyd mit 5 bis 10 g Kaliumhydrocarbonat in Wasser und Mischen der Lösung mit noch 20 bis 25 g Kaliumhydrocarbonat und Wasser zu 1 l erhalten wird, weil es in solcher alkalischen Lösung noch rascher als Natriumarsenit oxydirt wird.

Man kann dieses Penot'sche Verfahren nicht so ändern, wie es bei der Bestimmung des Chlors in Chlorwasser angeht (I. 215), nämlich die Chlorkalklösung mit einem Ueberschuss von Natriumarsenitlösung mischen, diesen durch Zurücktitriren mit einer  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung bestimmen, die dazu verbrauchten cbcm Jodlösung von den zugesetzten cbcm Natriumarsenitlösung abziehen und aus den übrig bleibenden die Menge des Chlors berechnen, weil die Chlorkalklösung etwas Calciumhydroxyd gelöst, oder gar suspendirt enthält, und dieses einen Theil des zugesetzten Jods für sich in Anspruch nimmt:



Methode von Graham (Otto): Sie beruht auf Ueberführung von Eisenoxydulsulfat in wässriger Lösung durch das aus Chlorkalk mit Säuren frei zu machende Chlor in Eisenoxysulfat. Es werden 27.8 g reines krystallisirtes Eisenoxydulsulfat in Wasser gelöst, die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und auf 1 l mit Wasser verdünnt, =  $\frac{1}{10}$ -Normaleisenoxysulfatlösung: 1 cbcm = 0.0278 g  $\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ , = 0.00355 g Cl:



50 cbcm Chlorkalklösung (= 0.355 g Chlorkalk) werden in kleinen Por-



tionen zu 50 cbcm  $\frac{1}{16}$ -Normaleisenoxydulsulfatlösung gegossen, welche noch mit mehr Schwefelsäure angesäuert sich in einem gut zu verschliessenden Liter-Glaskolben befinden. Darauf wird die Mischung mit 6 bis 700 cbcm Wasser verdünnt und nach tüchtigem Durchschütteln der Ueberschuss von Eisenoxydulsulfatlösung mit Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung) zurücktitirt, welche auf die Eisenoxydulsulfatlösung vorher so titirt worden ist, dass 1 cbcm derselben 1 cbcm Eisensalzlösung entspricht (I. 217). Sind dazu z. B. 23 cbcm Chamäleonlösung verbraucht, so sind  $50 - 23 = 27$  cbcm Eisenoxydulsulfatlösung durch das aus dem angewandten Chlorkalk mittelst Schwefelsäure gebildete Chlor oxydirt: sie entsprechen  $27 \times 0.00355 = 0.09585$  g Chlor, und da diese aus 0.355 g Chlorkalk entwickelt waren, so enthält er, entsprechend der Anzahl verbrauchter cbcm Eisensalzlösung, 27 Proc. actives Chlor nach der Gleichung  $0.355 : 100 = 0.09585 : 27$ .

Der Zusatz von überschüssigem Eisenoxydulsulfat und das Zurücktitriren des Ueberschusses mit Chamäleonlösung führt zu genaueren Resultaten, als wenn zur angesäuerten Eisensalzlösung so lange Chlorkalklösung unter Umrühren gesetzt wird, bis alles Eisenoxydulsulfat oxydirt ist, in Folge dessen ein Tropfen der Mischung mit einem dünnen Glasstabe herausgenommen in einem Tropfen Kaliumferricyanidlösung keinen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau mehr erzeugt: denn es ist eine röthliche Färbung der oxydirten Mischung durch Kaliumpermanganat scharf zu erkennen, aber nicht so scharf das Ausbleiben eines blauen Niederschlages in derselben auf Zusatz von Kaliumferricyanid.

Mit Eisenoxydulsulfat lässt auch die Pharm. germ. den Gehalt des Chlorkalks an activem Chlor ermitteln: 100 g Chlorkalk sollen mit Wasser angerieben werden, dazu soll eine wässrige Lösung von 196 g Eisenoxydulsulfat, dann unter Umrühren nach und nach überschüssige Salzsäure gesetzt werden; darnach soll die Mischung frei von Eisenoxydulsulfat sein, es darf eine Probe derselben filtrirt auf Zusatz von Kaliumferricyanidlösung kein Turnbull's Blau ausscheiden, was nur bei Gegenwart von Eisenoxydulsulfat der Fall sein würde nach der Gleichung:



Nach obiger Gleichung entsprechen 27.8 Th. Eisenoxydulsulfat 3.55 Th. Chlor, also 196 g Eisenoxydulsulfat = 25 g Chlor: diese müssen von den angewandten 100 g Chlorkalk geliefert sein, sonst würde Eisenoxydulsulfat unverändert im Filtrat geblieben sein, der Chlorkalk muss also, wenn dies nicht der Fall war, mindestens 25 Proc. actives Chlor enthalten. Uebrigens lässt sich diese Bestimmung in kleinerem Maassstabe ausführen. Biltz empfiehlt zweckmässig 19.6 g Eisenoxydulsulfat in 200 cbcm Wasser und 50 g Salzsäure (1.124 spec. Gew.) aufzulösen, der Lösung in einem 2 bis 3 Liter fassenden Gefässe 10 g Chlorkalk, welche mit 0.5 l Wasser angerieben sind, auf einmal zuzusetzen, das Gefäss zu verschliessen und etwa eine Minute lang tüchtig zu schütteln. Entwickelte der Chlorkalk mehr als 25 Proc. Chlor, so wird man den Ueberschuss desselben schon beim Oeffnen des Gefässes durch den Geruch wahrnehmen. Biltz crachtet in Hinblick auf praktische pharmaceutische Verhältnisse einen 20 Proc. Chlor liefernden Chlorkalk für genügend brauchbar, es würden nur 15.7 g Eisenoxydulsulfat durch 10 g eines solchen Chlorkalks oxydirt werden können.

Es ist nicht zu empfehlen bei dieser Chlorbestimmung das Eisenoxydulsulfat durch das allerding's haltbarere Eisenoxydulammoniumsulfat zu ersetzen (I. 216), da mit ihm die Menge des Chlors deshalb leicht etwas zu gering bestimmt wird, weil ein Theil des frei werdenden Chlors zur Zersetzung des Ammoniaks verbraucht wird.

Methode von Wagner (I. 217): Zu 50 cbcm der obigen Chlorkalklösung (= 0.355 g Chlorkalk) setzt man 10 bis 12 cbcm 10procentige Kaliumjodidlösung, dann verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction. Durch das frei werdende Chlor wird Jod frei gemacht, das mit überschüssigem Kaliumjodid eine braune Lösung giebt; auf Zusatz von etwas Stärkmehleleister wird die Lösung blau. Man setzt nun zur Mischung aus einer Bürette so lange  $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumthiosulfatlösung\*), bis sie bei tüchtigem Durchschütteln eben entfärbt wird und farblos bleibt, und berechnet nun aus der dazu verbrauchten Menge Lösung die des entwickelten Chlors. Sind z. B. 28 cbcm Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so entsprechen diese  $28 \times 0.00355 = 0.0994$  g Chlor; da diese aus 0.355 g Chlorkalk entwickelt waren, so enthält er entsprechend der Anzahl verbrauchter cbcm Natriumthiosulfatlösung 28 Proc. actives Chlor nach der Gleichung  $0.355 : 100 = 0.0994 : 28$ . Doch giebt die Bestimmung nach dieser Methode nur genaue Resultate, wenn die Chlorkalklösung nicht zu sauer gemacht wird; denn ist sie zu sauer, so zersetzt die Säure auch einen kleinen Theil der Thiosulfatlösung in das entsprechende Natriumsalz. Schwefel und schweflige Säure (S. 111), und letztere führt noch einmal so viel Jod in Verbindung über, als das Thiosulfat (I. 248).

Im Handel wird der Chlorkalk meistens nach Gay-Lussac'schen Graden verkauft. 100procentiger Chlorkalk nach Gay-Lussac enthält 31.8 Proc. actives Chlor; man kann die Gay-Lussac'schen Grade leicht in Procente Chlor verwandeln, wenn man die Zahl der Grade mit 0.318 multiplicirt, und umgekehrt die Procente Chlor in Gay-Lussac'sche Grade, wenn man sie durch 0.318 dividirt: Ein Chlorkalk, welcher 80 Gay-Lussac'sche Grade hat, ist 25.44procentig, er liefert 25.44 Proc. actives Chlor ( $80 \times 0.318 = 25.44$ ); ein 25procentiger Chlorkalk hat 78.6 Gay-Lussac'sche Grade ( $25 : 0.318 = 78.6$ ).

Ausgedehnte Anwendung findet Chlorkalk in der Medicin, der Pharmacie, als Desinfectionsmittel, zur Darstellung von Bleichflüssigkeiten, Fleckwassern (S. 42 und 100), von Chloroform, er dient zur Oxydation bei der Darstellung mehrerer chemischer Präparate; in ganz enormer Menge wird er aber in der Technik zum Bleichen von leinenen und baumwollenen Zeugen und Garnen verwendet, die man erst in wässrige Chlorkalklösung, dann in verdünnte Salzsäure eintaucht, um Chlor zu entwickeln. Die grösste Menge Chlorkalk, etwa 200 000 Centner jährlich, wird in England fabricirt.

Calciumsulfat (Schwefelsaures Calcium),  $\text{CaSO}_4$ , =  $\text{O}_2\text{Ca}.\text{SO}_2$ , krystallisirt  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . Im wasserfreien Zustande kommt es als Mineral unter dem Namen Anhydrit oder Karstenit in derben und festen Aggregaten, oder weissen, bläulich- bis grauweissen, rhombischen Krystallen von 2.97 spec. Gew. vor, namentlich mit wasserhaltigem Sulfat, dem Gyps, zusammen vorzugsweise in den unteren Schichten mehrerer Steinsalzlager, z. B. in denen bei Salzburg, Bex im Canton Wallis,

---

\*) 24.8 g krystallisirtes Natriumthiosulfat mit Wasser zu 1 l gelöst; 1 cbcm =  $0.0248$  g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ , =  $0.0127$  g J, =  $0.00355$  g Cl.

Wieliczka in Galizien, Sulz am Neckar. Es bildet sich Calciumsulfat, wenn Kalk bei einer der Glühhitze nahen Temperatur mit Schwefeltrioxyd zusammentrifft ( $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$ ) (H. Rose), es entsteht beim Uebergiessen des Kalks mit concentrirter Schwefelsäure unter starker Erhitzung ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) (Kastner), endlich bildet es sich aus dem Gyps, wenn er für sich auf 100 bis 120°, oder mit gesättigter Kochsalzlösung auf 125 bis 130° erhitzt wird ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ein durch Erhitzen von Gyps, oder wie es technisch bezeichnet wird, durch Brennen von Gyps in besonderen Oefen fabrikmässig dargestelltes wasserfreies Calciumsulfat ist in der Pharm. germ. aufgenommen als

Gebrannter Gyps, *Calcaria sulfurica usta* (Gypsum ustum). Zur Darstellung von ordinären Sorten wird der in Stücke zerschlagene Gyps theils in Flammöfen, theils in Schachtofen gebrannt; letztere sind den Kalköfen ähnlich construirt, haben die Feuerung auf der Sohle, so dass der Gyps mit dem Brennmaterial in Berührung ist. Seltener werden Oefen benutzt, in denen der Gyps in neben einander stehenden, eisernen Cylindern gebrannt wird. Nur zur Darstellung besserer Sorten wird ein guter, harter Gyps in den Oefen nicht direct mit dem Brennmaterial in Berührung gebracht, weil er dabei leicht durch Kohle wenigstens oberflächlich zu Calciumsulfid reducirt werden würde, sondern er wird in wallnussgrossen Stücken in backofenähnliche Räume gebracht, die vorher auf die erfahrungsmässig zum Brennen genügende Temperatur gebracht und von Kohlen wieder ganz gereinigt worden sind. Zur Darstellung feinsten Sorten wird der Gyps an einigen Orten in gusseisernen Cylindern erhitzt, in denen sich eine bewegliche Schnecke befindet. Sie wird während des Erhitzens, was durch directe Feuerung, oder durch von Kalköfen abziehende, heisse Feuerungsgase geschieht, ab und zu gedreht, wodurch der Gyps im Cylinder durch einander geworfen wird und eine gleichmässige Erhitzung erfährt. Es genügt auch fein gemahlener Gyps in 1 bis 1.3 dm dicker Schicht in einem eisernen Kessel unter Umrühren über schwachem Kohlenfeuer zu erhitzen, bis die ein Aufwallen des Pulvers veranlassende Wasserentwicklung aufgehört hat, eine über das Pulver gehaltene kalte Glastafel einen Anflug von Wasser nicht mehr zeigt. Der in der einen oder anderen Weise dargestellte, fertige gebrannte Gyps wird, wenn er stückig ist, in besonderen Mühlen mit vertikalen und horizontalen Steinen fein gemahlen und sogleich in Fässer verpackt.

Beim Brennen des Gypses ist besonders darauf zu achten,

dass er nicht zu heiss wird, denn sonst besitzt er gar nicht, oder doch nur in geringem Grade, die für seine Verwendung wichtigste Eigenschaft, mit Wasser befeuchtet 2 Moleküle desselben unter Erwärmung aufzunehmen und dann zu erhärten. Im gepulverten Zustande verliert er sein Krystallwasser schon bei 100° (Kraut), sonst sicher bei 120°, viel höher braucht er also beim Brennen nicht erhitzt zu werden. Schon über 240° erhitzt ist er todtegebrannt, d. h. er erhärtet mit Wasser übergossen nur langsam; auf 500° erhitzt giebt er erst nach Wochen eine feste Masse, die allerdings dann härter ist als sonst, durchscheinend, alabasterartig, glänzend erscheint und bei 150° erhitzt unter Wasserabgabe sich in gewöhnlichen gebrannten Gyps wieder verwandelt (Schott). Es lässt sich demnach durch verschiedene Temperaturen beim Brennen das Erhärtungsvermögen des entstehenden wasserfreien Gypses abändern; ein bei 150° gebrannter Gyps nimmt am leichtesten Wasser auf und erhärtet bald.

Gebrannter Gyps,  $\text{CaSO}_4$ , ist ein weisses, amorphes, leicht bewegliches Pulver von 2.7 spec. Gew., nimmt aus der Luft langsam Wasser auf, bleibt dabei aber pulverig: beim Erhitzen verliert er mehr und mehr die Eigenschaft sich mit Wasser zu löschen, damit zu erhärten, in sehr hoher Temperatur verliert er Schwefeltrioxyd, schmilzt und hinterlässt erkaltend eine alkalisch reagirende, krystallinische Masse. Beim Verdampfen seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist wasserfreies Calciumsulfat auch krystallinisch zu erhalten.

Wasserhaltiges Calciumsulfat ist in der Natur nicht selten, ist der als Mineral bekannte Gyps, der theils in grossen, weissen bis röthlichgelbgrauen, monoklinen Krystallen vorkommt, welche häufig Zwillinge mit eingesprungenen Winkeln bilden, sogenannte Schwalbenschwanzform besitzen, theils in weissen, durchscheinenden, glänzenden Tafeln (Marienglas), oder als weisse, körnig-krystallinische Masse (Alabaster), in derben Massen von faserigem Gefüge (Fasergyps), auch in schuppigen Aggregaten (Schaumgyps) auftritt. Er ist höchst spaltbar, lässt sich in dünne, oft biegsame Blättchen spalten, hat 2.31 spec. Gew., kommt namentlich in einigen sedimentären Gesteinen in grösseren Lagern vor, durchsetzt sehr häufig Salzlager vorzugsweise in ihren oberen Schichten bänder-, schnüre- und schichtenweis, ist, ausser im Stassfurter Salzlager selbst, auch in den dort lagernden Abraumsalzen (S. 219) enthalten und fehlt selten im Boden ganz. Da er in Wasser und Salzlösungen etwas löslich ist, so erklärt sich sein Vorkommen in den meisten Quell- und Brunnenwässern (S. 219), deren Härte er wesentlich bedingt, im Fluss- und



Meerwasser, in Pflanzen, die ihn dem Boden entnehmen, ihn in ihrer Asche hinterlassen, ihn sogar, wie die Musaceen und Scitamineen, zuweilen in ihren Zellen krystallinisch enthalten.

Früher hat man eine Verwandtschaft und Aehnlichkeit zwischen Gyps (*ἡ γύψος*) und Kalkstein darin gefunden, dass sie beide beim Brennen mürbe wurden; 1746 aber sind sie durch Pott von einander unterschieden und 1750 zeigte Marggraf, dass ein mit Kalk und Schwefelsäure bereitetes Präparat mit Gyps identisch sei. Seit der Zeit gilt Gyps als Calciumsulfat. Ausser beim Einwirken von Schwefelsäure auf Kalk, Calciumhydroxyd und Calciumcarbonat unter Austritt von Wasser resp. Kohlendioxydgas, bildet sich Calciumsulfat beim Mischen einer Calciumchloridlösung mit verdünnter Schwefelsäure, wobei es aus concentrirter Lösung amorph, aus verdünnter krystallinisch niederfällt ( $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$ ); so wird in England viel Gyps dargestellt aus Calciumchlorid, welches in den Sodafabriken als Nebenproduct gewonnen wird, er kommt unter dem Namen „pearl hardening“ in dem Handel vor. Ebenso stellt man Gyps in Deutschland dar und nennt ihn nach der Annamühle bei Osterode Annalin.

Künstlich dargestelltes wasserhaltiges Calciumsulfat, Gyps,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ist ein feines, weisses, amorphes, unter Umständen krystallinisches, geruchloses und fast geschmackloses Pulver, das sich etwas in Wasser, nicht in Weingeist löst. Seine schwach fade schmeckende, neutral reagirende Lösung, das Gypswasser, wird durch Weingeist getrübt, weil Sulfat ausfällt. Am reichlichsten löst sich Gyps nach Marignac in Wasser bei 35°, weniger bei niederer oder höherer Temperatur; es löst sich nach Marignac's Untersuchungen

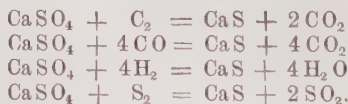
| 1 Th. Gyps,<br>$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : |     |    |                 |                      | 1 Th. Calciumsulfat,<br>$\text{CaSO}_4$ : |   |     |   |   |
|--|-----|----|-----------------|----------------------|---|---|-----|---|---|
| bei  | 0°  | in | 415 Th. Wasser, | darnach berechnet in | 525 Th. Wasser.                           |   |     |   |   |
| „  | 18° | „  | 386             | „ „ „                | „   | „ | 488 | „ | „ |
| „  | 24° | „  | 378             | „ „ „                | „   | „ | 479 | „ | „ |
| „  | 32° | „  | 371             | „ „ „                | „   | „ | 470 | „ | „ |
| „  | 38° | „  | 368             | „ „ „                | „   | „ | 466 | „ | „ |
| „  | 41° | „  | 370             | „ „ „                | „   | „ | 468 | „ | „ |
| „  | 53° | „  | 375             | „ „ „                | „   | „ | 474 | „ | „ |
| „  | 72° | „  | 391             | „ „ „                | „   | „ | 495 | „ | „ |
| „  | 86° | „  | 417             | „ „ „                | „   | „ | 528 | „ | „ |
| „  | 99° | „  | 451             | „ „ „                | „   | „ | 571 | „ | „ |

Gyps bildet auch übersättigte wässrige Lösungen. Bei 130 bis 140° entwässert giebt er solche nach 10 Minuten (1  $\text{CaSO}_4$  : 110 Wasser), die nach dem Filtriren allmählig Krystalle ausscheiden; bei Rothglühhitze entwässert giebt er erst nach 10 bis 30

Tagen eine übersättigte Lösung (1  $\text{CaSO}_4$  : 372 bis 325 Wasser); bei theilweisem Eindampfen kalt gesättigter Lösung bleibt sie beim Erkalten klar und ist übersättigt (1  $\text{CaSO}_4$  : 370 bis 450 Wasser); beim Neutralisiren verdünnter Schwefelsäure mit Calciumcarbonat ist die Lösung übersättigt (1  $\text{CaSO}_4$  : 114 Wasser), sie scheidet aber beim Stehen so viel Gyps aus, dass nur 1 : 313 gelöst bleibt.

Mehr als in Wasser löst sich Gyps in gewissen Salzlösungen, z. B. in Lösungen von Ammoniumchlorid, -sulfat, -borat, -succinat, Salpeter, Kochsalz, besonders von Natriumthiosulfat, weil er mit diesen Salzen sich zersetzt oder verbindet und leichter lösliche Verbindungen entstehen. In schwach erwärmter, gesättigter Natriumthiosulfatlösung entsteht neben Glaubersalz ein Calciumthiosulfat,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , das sich schon in seinem gleichen Gewicht Wasser aufzulösen vermag, dagegen ist Gyps in gesättigter Kaliumsulfatlösung weniger löslich als in Wasser, weil ein schwer lösliches Doppelsalz,  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , entsteht. Auch in Säuren ist der Gyps löslich: In heisser Salzsäure und Salpetersäure gelöst scheidet er sich beim Erkalten der Lösungen theilweis wieder krystallinisch aus, in warmer concentrirter Schwefelsäure ist er als Calciumhydrosulfat,  $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$ , gelöst, das beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt, mit Wasser in Sulfat und Schwefelsäure zerfällt.

Dass Gyps schon bei  $100^\circ$ , sicher bei  $120^\circ$ , sein Krystallwasser verliert und das entstandene wasserfreie Calciumsulfat bei sehr hoher Temperatur unter Entwicklung von Schwefeltrioxyd zu Calciumoxyd wird, ist schon oben gesagt. Wird der Gyps aber bei Luftabschluss mit Kohle, organischen Substanzen, oder in Kohlenoxydgas, in feuchtem Wasserstoffgas, oder mit Schwefel gemengt erhitzt, so wird das daraus entstehende wasserfreie Sulfat zu Calciumsulfid reducirt (Sestini) nach folgenden Gleichungen:



Beim Glühen im Wasserstoffchloridgase wird der Gyps in Calciumchlorid verwandelt, während Schwefelsäure, zum Theil in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zersetzt, entweicht (Cari-Montrand):



Beim Zusammenschmelzen des Calciumsulfats mit Alkalicarbonat entsteht Calciumcarbonat und Alkalisulfat ( $\text{CaSO}_4 +$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ), letzteres ist allein in Wasser löslich, ersteres bleibt beim Uebergiessen der Schmelze mit Wasser ungelöst; dieselbe Zersetzung erleidet gefälltes Calciumsulfat schon beim Uebergiessen mit Alkali- oder Ammoniumcarbonatlösung (S. 221). Beim Eintragen von Gyps in concentrirte Kalium- resp. Ammoniumsulfatlösung entstehen auskrystallisirende Doppelsalze (Ditte).

Zu erkennen und zu bestimmen ist Calciumsulfat wie S. 221 und 222 angegeben; sein Wassergehalt ist aus dem Gewichtsverlust zu berechnen, den es längere Zeit bei  $150^\circ$  erhitzt erleidet. Zu prüfen ist es in salzsaurer Lösung auf Magnesium-, Aluminium- und Eisenverbindungen wie Calciumchlorid (S. 228), ausserdem auf Carbonate, welche beim Uebergiessen des Gypses mit Salzsäure Kohlendioxydgas entwickeln würden; auf Calciumsulfid, welches unter gleichen Verhältnissen Wasserstoffsulfidgas geben würde. Gebrannter Gyps ist speciell auf seine Erhärtungsfähigkeit mit Wasser zu prüfen, die dann genügt, wenn 2 Vol. desselben mit 1 Vol. Wasser angerührt in einigen Minuten eine feste Masse bilden.

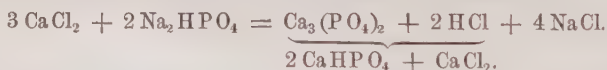
Der Gyps wird in der Pharmacie als solcher kaum gebraucht, seine wässrige Lösung dient als Reagens in der chemischen Analyse; er findet zur Darstellung einiger pharmaceutischer Präparate, früher mehr als jetzt, Verwendung, wird als Dünger, namentlich für den Klee, mit Vorthail benutzt, weil er sich mit den Alkalisalzen des Bodens umsetzt und sie den Pflanzen zugänglich macht; in der Technik und Industrie wird er mehrfach verwendet, z. B. als Füllstoff für billige Papiere u. s. w. Gebrannter Gyps dient mit Wasser angerieben zur Bildung einer bald erhärtenden Masse für Büsten, Modelle, Abgüsse, Stuckaturarbeiten, zum Befestigen eiserner Gegenstände in Wänden, zum Verbinden gläserner und metallener Gegenstände miteinander; er dient mit Wasser angerieben zur Bildung fester Verbände bei Knochenbrüchen, nach chirurgischen Operationen. Er giebt mit Kalk, Sand und Wasser in geeignetem Verhältniss gemengt einen sehr hart werdenden Mörtel; stark gebrannt, dann langsamer mit Wasser erhärtend, wird er zu gewissen Cementen verwendet. Uebrigens lässt sich die Erhärtung des gebrannten Gypses mit Wasser durch gewisse Zusätze verlangsamen oder beschleunigen und die Härte erhöhen, in ersterem Sinne wirken Leim, Glycerin, Abkochungen von Althäawurzeln oder Caragheenmoos, Alaun, in letzterem Kalium- und Magnesiumsulfat, die mit dem Gyps Doppelsalze bilden.

Calciumphosphat (Phosphorsaures Calcium). Die dreibasische Phosphorsäure bildet drei verschiedene Salze je nachdem 1, 2 oder 3 ihrer Hydroxylwasserstoffatome durch gleichwerthige Metallatome ersetzt sind (I. 486).

1) Calciumphosphat, Neutrales Calciumorthophos-

phat (Basisches Calciumphosphat),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = (\text{O}_2\text{Ca})_3(\text{PO})_2$ , ist fast alles natürlich vorkommende Calciumphosphat. Ueber sein Vorkommen als Apatit, Phosphorit, Staffelit, als Hauptbestandtheil des Sombrerits, der fossilen Knochen, Koprolithen, mehrerer Guanosorten, über sein Auftreten in Pflanzenaschen, Knochen, thierischen Gebilden und Secreten siehe Bd. I. 484 ff. und 487. Der Apatit findet sich in hellen, meistens vertikal gestreiften, durchscheinenden, hexagonalen Prismen und Tafeln am St. Gotthardt, in Tyrol, zu Arendal und Krageröe in Norwegen u. a. O. im Urgebirge; Phosphorit kommt derb, faserig, erdig in grösseren Lagern in der spanischen Provinz Estremadura, den französischen Departements Tarn et Garonne und Lot, bei Amberg in Baiern, in der Oberpfalz, im Lahnthal u. a. O. in verschiedenen sedimentären Gesteinsschichten vor; Sombrerit findet sich speciell auf der Insel Sombbrero, in ihm ein wasserhaltiges Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , welches Ornithit genannt ist; fossile Knochen sind namentlich an der Ostküste Englands, Koprolithen vorzüglich in der Lias- und Juraformation aufgefunden; Bakerguano lagert auf den westindischen Baker-, Jarvis- und Howland-Inseln und den Koralleninseln.

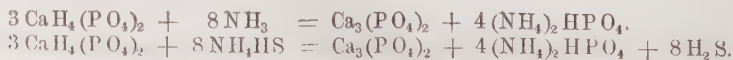
Neutrales Calciumphosphat bildet sich bei der Zersetzung eines Calciumsalzes in wässriger Lösung mit Alkaliphosphaten unter gewissen Bedingungen. Beim Mischen einer neutralen Calciumchloridlösung mit Natriumphosphatlösung wird die Mischung bei Calciumchloridüberschuss alsbald sauer reagiren, weil Salzsäure frei wird, amorphes, voluminöses Calciumphosphat fällt nieder. Das wird jedoch durch die Salzsäure bald und grösstentheils in gallertartiges Calciumhydrophosphat verwandelt:



Wird aber der Calciumchloridlösung vor der Fällung mit Natriumphosphat eine hinreichende Menge Ammoniak zugesetzt, welche die nach obiger Gleichung frei werdende Salzsäure zu neutralisiren vermag, so bleibt der entstandene Niederschlag von Calciumphosphat unverändert, die in Lösung gehenden Chloride des Natriums und Ammoniums wirken auf ihn nicht ein:

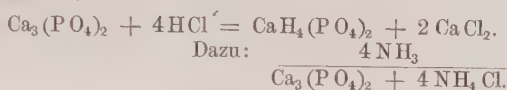


Neutrales Calciumphosphat wird auch aus den Lösungen der sauren Phosphate, der Calciumhydrophosphate, durch Ammoniak oder Ammoniumhydrosulfid gefällt, während Ammoniumphosphat gelöst bleibt:





Löst man Knochenasche in Salzsäure und mischt die Lösung, welche Calciumdihydrophosphat und Calciumchlorid enthält, mit überschüssigem Ammoniak, so scheidet sich Calciumphosphat im hydratischen Zustande aus, gemengt freilich mit etwas Ammon-Magnesiumphosphat, weil die Knochenasche (I. 487) neben Calciumphosphat und -carbonat auch Magnesiumphosphat enthält; aber hierbei bleibt kein Ammoniumphosphat gelöst, alle Phosphorsäure wird als Phosphat gefällt, dies ist nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei:



Das in der einen oder anderen Weise gewonnene Calciumphosphat ist nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Trocknen ein weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, das bei sehr starkem Glühen zu einer porcellanartigen Masse schmilzt. Es ist in kaltem Wasser kaum löslich, wird durch längeres Kochen damit aber allmählig in amorphes basisches Calciumphosphat  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , umgewandelt, während Hydrophosphat sich löst; und da diese Zersetzung schon mit kaltem Wasser beginnt, so ist seine Löslichkeit in Wasser selbst nicht festzustellen (R. Warrington). Leichter als in Wasser löst es sich in Lösungen gewisser Salze, z. B. von Natriumchlorid, -nitrat, von Ammoniumsalzen, leicht unter Bildung von Hydrophosphaten in Säuren (s. oben), in Schwefelsäure unter Abscheidung von Calciumsulfat (I. 517); es ist selbst in Essigsäure, auch in Kohlensäure enthaltendem Wasser löslich, beim Verdunsten seiner Lösung in Essigsäure hinterbleibt es krystallinisch (Warrington), beim Verdunsten seiner Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser bleibt ein Gemenge von Calciumhydrophosphat und Calciumcarbonat zurück (L. Dusart und G. Pelouze). Ueber sein Verhalten beim Glühen mit Quarz und Kohle, sowie mit Kohle in Wasserstoffchloridgas oder Chlorgas s. Bd. I. 491. Beim Zusammenschmelzen mit Soda, auch selbst bei längerem Kochen mit Sodalösung, wird es nie ganz zersetzt, beim Uebergiessen mit Ammoniumoxalat aber ganz in Calciumoxalat verwandelt.

2) Calciumhydrophosphat, Einfachsaures Calciumphosphat (Neutrales Calciumorthophosphat),  $\text{CaHPO}_4$ ,  $= \text{O}_2\text{Ca.OH.PO}$ , krystallisirt  $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , findet sich zuweilen in Harnsteinen und Harnsedimenten, ist krystallisirt im Mark des Stammes der *Tectona grandis* L., dem indischen Tekholz (Ples) enthalten, kommt im Guano der Antillen vor, heisst hier Brushit (Moore). Es entsteht allmählig, wie schon

oben angegeben ist, beim Mischen neutraler Calciumchloridlösung mit nicht überschüssiger Natriumphosphatlösung aus dem erst niederfallenden Calciumphosphat durch Einwirkung der frei gewordenen Salzsäure. Ist die Calciumchloridlösung aber vorher mit Essigsäure angesäuert, so entsteht es bei allmählichem Zusatz von überschüssigem Natriumphosphat sogleich; das niederfallende Salz ist erst amorph, gallertartig, löst sich beim Umrühren wieder auf, nach weiterem Zusatz von Natriumphosphat aber bleibt die Mischung endlich trübe und scheidet ein krystallinisches Salz aus; es wird gesammelt, mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, dann getrocknet:



Calciumhydrophosphat entsteht auch beim Fällen einer Calciumchloridlösung mit Phosphorsalzlösung ( $\text{CaCl}_2 + \text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 = \text{CaHPO}_4 + \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ), und tritt als Zersetzungsproduct des Calciumdihydrophosphats mit Wasser auf (s. unten).

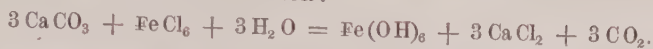
Das in der Pharm. germ. aufgenommene Calciumphosphat, an Stelle dessen früher Knochenasche, Elfenbein- und Hirschhornasche dispensirt wurde, ist im Wesentlichen Calciumhydrophosphat  $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , mit wenig Calciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  gemengt. Die Pharm. germ. nennt es

Phosphorsaure Kalkerde, *Calcaria phosphorica*; sie lässt es in folgender Weise darstellen: Es werden 20 Th. natürliches Calciumcarbonat (Marmor) mit 50 Th. Salzsäure und ebenso viel Wasser übergossen; die entstehende Chloridlösung wird nach einigen Stunden vom Ungelösten abgegossen, und wenn sie eisenhaltig sein sollte, mit 1 Th. Chlorkalk vermischt, der mit Wasser angerieben war. Nach mehrstündigem Digeriren wird die Mischung mit Ammoniaklösung versetzt, so dass sie etwas überschüssig ist, dann wird filtrirt, der filtrirten Lösung eine solche von 50 Th. Natriumphosphat in 300 Th. Wasser zugesetzt. Nach einigen Stunden wird das gefällte Calciumphosphat auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet:

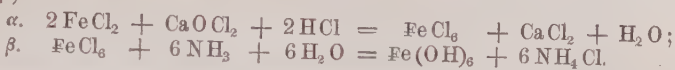


50 Th. reine Salzsäure, = 12.5 Th. HCl, können nur 17.1 Th. Calciumcarbonat lösen, geben 19 Th. Calciumchlorid; es bleiben also von 20 Th. Carbonat beinahe 3 Th. ungelöst, welche hinreichen, um etwa in der Lösung als Chlorid enthaltenes Eisen

als Hydroxyd zu fällen, welche aber als Chlorür in Lösung befindliches Eisen nicht zersetzen:



Ist aber die abzugießende klare Lösung dennoch eisenhaltig, so wird ihr Chlorkalk und wenig Salzsäure zugesetzt, um dadurch ihr Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln ( $\alpha$ ), und dies wird darauf durch Ammoniak als Eisenhydroxyd gefällt ( $\beta$ ):

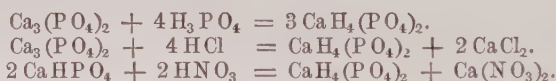


Besser ist es, das Eisenchlorid der Lösung statt durch Ammoniak durch etwas Kalkmilch zu zersetzen und als Hydroxyd zu fällen (S. 226), weil sie zugleich etwa gelöstes Magnesiumchlorid zersetzt, dies ganz als Hydroxyd ausfällt, was Ammoniak nicht vollständig vermag (s. Reactionen der Magnesiumsalze). Es dürfen Eisen und Magnesium nicht in Lösung sein, weil sie sonst später als Phosphate ausscheiden und das Calciumphosphat verunreinigen würden. Kommen darauf zu der filtrirten Lösung 50 Th. Natriumphosphat, so bleibt ein Theil des Calciumchlorids nach obiger Gleichung unzersetzt, denn 19 Th. Calciumchlorid bedürfen 61 Th., welche auch genommen werden müssten. Das niederfallende, anfangs voluminöse, amorphe Calciumphosphat wird bald Calciumhydrophosphat, es wird krystallinisch und zieht sich bedeutend zusammen, wodurch sein Absetzen, Auswaschen und Trocknen erleichtert wird. Der geringe Ueberschuss von Ammoniak, welchen die Pharmakopoe zur Fällung des Eisens aus der Lösung zu nehmen vorschreibt, ist so gering, dass er nur zur Bildung und Fällung einer sehr geringen Menge neutralen Calciumphosphats Veranlassung geben kann (S. 254); dies ist dann freilich dem gefällten Calciumhydrophosphat beigemengt. Immerhin ist ein grösserer Ammoniaküberschuss zu vermeiden, wenn sonst das Präparat vorzüglich Calciumhydrophosphat sein soll. Und sollte es dieses sein, so wäre es besser, die Lösung vor dem Zusatz des Natriumphosphats erst mit Essigsäure anzusäuern (S. 256); dann würde das zuerst niederfallende neutrale Calciumphosphat, zumal bei dem Ueberschuss von Calciumchlorid, fast ganz in Calciumhydrophosphat verwandelt.

Das Calciumphosphat der Pharm. germ. ist ein weisses, glänzendes, lockeres, geschmackloses Pulver, das aus mikroskopisch kleinen monoklinen Tafeln und Prismen besteht, erst über  $150^\circ$  sein Krystallwasser verliert, bei starkem Glühen unter weiterer Abgabe von Wasser zu Calciumpyrophosphat wird ( $2 \text{CaHPO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Es wird durch anhaltendes

Schütteln mit kaltem Wasser langsam, durch siedendes rascher in unlösliches, undurchsichtiges basisches, und sich auflösendes saures Salz zersetzt (Reichhardt, Bödeker), langsam, aber schliesslich ganz, in siedender Salmiaklösung gelöst (Kraut); leicht ist es in wässriger schwefliger Säure (Gerland), in Salzsäure, Salpetersäure, schwer in Essigsäure löslich (Berzelius); verdünnte Essigsäure löst es reichlicher als concentrirte. Alkalihydroxyde entziehen ihm Phosphorsäure, ebenso Alkalicarbonate, sie zersetzen es aber nicht ganz.

3) Calciumdihydrophosphat, Zweifachsaures Calciumorthophosphat (Saures Calciumphosphat),  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ,  $= \text{O}_2\text{Ca}(\text{OH})_4(\text{PO})_2$ , krystallisirt  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . Bildet sich beim Lösen der beiden vorhergehenden Phosphate in Phosphorsäure, auch neben anderen Calciumsalzen bei ihrem Lösen in Salz- oder Salpetersäure:



Es entsteht bei der Zersetzung der Knochenasche mit Schwefelsäure zwecks Darstellung von Phosphor und Phosphorsäure (I. 487 und 517). Lässt man eine Lösung von 3 Th. Calciumphosphat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) in 19 Th. 20procentiger Phosphorsäure ohne Erwärmung neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke verdampfen, so bleibt das Salz schliesslich in weissen, dünnen, glänzenden, rhombischen Tafeln zurück. Es schmeckt sauer, zerfliesst an der Luft, verliert bei  $100^\circ$  sein Krystallwasser, wird in hoher Temperatur ein Gemenge von Calciumpyrophosphat und Metaphosphorsäure, während Wasser entweicht ( $2\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{HPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) [Birnbäum]; mit Kohle geglühet liefert es Phosphor und es bleibt Calciumphosphat zurück (I. 487). Das Calciumdihydrophosphat ist in 100 Th. Wasser unzersetzt löslich, es wird aber beim Uebergiessen mit 10 bis 40 Th. Wasser unter Abscheidung von Hydrophosphat zersetzt, das sich jedoch nach längerer Zeit wieder löst; dasselbe Salz scheidet sich beim Sieden einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung aus (Erlenmeyer). Alkalihydroxyde, Ammoniak, Ammoniumhydrosulfid fallen aus seiner wässrigen Lösung neutrales Calciumphosphat aus (S. 254).

Calciumdihydrophosphat ist neben Gyps in den als Düngemittel viel gebrauchten Superphosphaten enthalten, die durch Mischen von Knochenasche, Knochenmehl, Phosphoriten und Guano mit so viel Schwefelsäure dargestellt werden, als zur Umwandlung ihres Calciumphosphats in Dihydrophosphat eben



hinreicht. Das aus Knochenasche mittelst Schwefelsäure dargestellte, aus concentrirter Lösung auskrystallisirte Calciumdihydrophosphat ist mit Stärkmehl gemengt, getrocknet, gemahlen und gesiebt ein Bestandtheil des Horsford'schen Backpulvers.

Zu erkennen ist jedes der drei Calciumphosphate in seiner Lösung in Salpetersäure durch Ammoniummolybdat, das daraus in nicht zu kleiner Menge gesetzt beim Erwärmen der Mischung gelbes Ammoniumphosphormolybdat ausscheidet (I. 523), dann durch Ammoniumoxalat nach Zusatz von nicht zu wenig Natriumacetat, welches aus der dadurch essigsäurehaltig gewordenen Mischung weisses Calciumoxalat fällt (S. 221). Ihre quantitative Bestimmung beruht auf Ueberführung ihrer Phosphorsäure in Ammoniumphosphormolybdat und dessen Umwandlung in Magnesiumpyrophosphat; aus der Menge des letzteren ist die der Phosphate zu berechnen (I. 528): 100 Th. Magnesiumpyrophosphat,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , = 139.64 Th. Calciumphosphat,  $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ , = 122.52 Th. Calciumhydrophosphat,  $\text{CaHPO}_4$ , = 105.4 Th. Calciumdihydrophosphat,  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ .

Zur Unterscheidung des officinellen Calciumhydrophosphats,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , von Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , erleidet ersteres beim Erhitzen auf 150 bis 200° einen Verlust von 21, bei starkem Glühen von 26 Proc. Wasser, letzteres erleidet bei 100° getrocknet unter gleichen Verhältnissen keinen Verlust; ferner geht ersteres beim Glühen, wenn auch nicht ganz, in Calciumpyrophosphat über, weshalb sein Glührückstand beim Uebergiessen mit Silbernitratlösung nur wenig gelb wird (I. 524), letzteres bleibt auch beim Glühen Phosphat, wird deshalb vor oder nach dem Glühen beim Uebergiessen mit Silbernitratlösung gelb werden (I. 523).

Zu prüfen ist das Calciumphosphat der Pharm. germ. auf Carbonat, das beim Uebergiessen mit Salpetersäure eine Entwicklung von Kohlendioxydgas veranlassen würde; auf Sulfat, das, im wässrigen Auszuge des Präparats enthalten, eine Trübung desselben nach Ansäuren mit Essigsäure auf Zusatz von Bariumnitrat veranlassen würde; auf Chloride: Die verdünnte Lösung des Präparats in Salpetersäure darf bei geringem Ueberschuss der letzteren durch Silbernitrat nicht getrübt werden; auf Natriumsalze: Sie würden im wässrigen Auszuge des Präparats sein, beim Verdampfen des filtrirten Auszuges zurückbleiben, dann in eine Flamme gehalten diese gelb färben; auf Magnesiumphosphat: Wird die salzsaure Lösung des Präparats mit nicht wenig Natriumacetat und etwas Eisenchlorid vermischt gekocht, das ausscheidende Eisenoxydphosphat abfiltrirt, das farblose, eisenfreie Filtrat mit etwas Ammoniumchlorid und Ammoniumoxalat gemischt, so scheidet sich Calciumoxalat aus, und es darf die von diesem nach einigen Stunden abfiltrirte Flüssigkeit mit Natriumphosphat und etwas Ammoniak keinen Niederschlag von Ammonmagnesiumphosphat geben; auf Knochenasche: Ihre Gegenwart verräth sich durch schwache Kohlendioxydgasentwicklung beim Uebergiessen des Präparats mit Säuren, sowie durch einen geringen Magnesiumphosphatgehalt; auf Eisen, wie Calciumchlorid in salzsaurer Lösung.

Calciumcarbonat (Kohlensaures Calcium),  $\text{CaCO}_3$ , =  $\text{O}_2\text{Ca.CO}$ . Ist das neutrale Salz der Kohlensäure, sehr verbreitet in der Natur (S. 218). Es kommt in mächtigen Lagern stellenweis vor, sowohl im Urgebirge als Urkalk, krystallinischer Kalkstein, Marmor in Carrara, Nassau, den Vogesen, als auch in fast allen sedimentären Gesteinen, als silurischer Kalk bei Christiania in Norwegen, Muschelkalk in Franken, bei Saar-

brücken, Jurakalk in Franken, dolomitischer Kalkstein in Nassau, Holstein, Graubünden, Tyrol, Kreide auf Rügen, in Dänemark, England, Tertiärkalk in Baiern, als Grobkalk, Korallenkalk, Süsswasserkalk. Es fehlt fast in keinem natürlichen Wasser, ist in Quell-, Brunnen-, Fluss- und Meerwasser, in vielen Mineralwässern (S. 219), und zwar in ihnen als Hydrocarbonat durch Kohlensäure gelöst oder durch andere gleichzeitig vorhandene Salze; aus kohlensäurereichen Mineralwässern setzt es sich oft beim Stehen, bei Verlust von Kohlendioxyd, als Sprudelstein, Kalksinter, Kalktuff ab. Calciumcarbonat ist nach Schleiden in den Zellen gewisser phanerogamer Pflanzen, z. B. den Cycadeen, der Oberhaut der Cacteen; es ist fast stets in den Aschen der Pflanzen, wenn es auch nicht ursprünglich als solches in ihnen war, weil es beim Verbrennen aus anderen Calciumsalzen entsteht; auch die Asche einiger Seepflanzen, wie die der Charen, Lithothaminen ist reich daran. Im Thierreich kommt es in der Knochenasche bis zu 10 Proc. vor, macht den Hauptbestandtheil der Eierschalen, Muschelschalen, der Schalen der Foraminiferen, der Korallen und Krebssteine aus. Fast immer ist aber das natürlich vorkommende Calciumcarbonat etwas magnesiumcarbonathaltig und enthält auch wohl Eisen- und Manganverbindungen.

Zwei Mineralien, der Kalkspath und Aragonit, sind krystallisirtes Calciumcarbonat. Sie wurden 1788 von Werner unterschieden, Hauy zeigte ihre Verschiedenheit in der Krystallform, die man lange durch eine Verunreinigung des Aragonits mit Strontiumcarbonat bedingt ansah, bis 1824 Mitscherlich beide für dimorph erklärte (I. 22). Kalkspath oder Isländischer Doppelspath tritt in verschiedenen, meist hemiédrischen hexagonalen Formen, sehr häufig in Rhomboëdern auf, ist mit Natriumnitrat isomorph (L. Meyer, G. Rose, Friedel), bildet oft Zwillinge, erscheint weiss, farblos, durchscheinend, auch gefärbt, da er oft grössere oder kleinere Mengen isomorpher Carbonate des Eisens und Mangans enthält; er hat im reinsten Zustande 2.72 spec. Gew., schmilzt beim Erhitzen nicht, färbt dabei die Flamme gelbroth, wird unter Leuchten bei Verlust von Kohlendioxyd zu Kalk; er bricht das Licht doppelt (I. 90). Er findet sich gut krystallisirt auf Island, bei Andreasberg auf dem Harz, bei Freiberg, Tharand in Sachsen u. a. O. Aragonit tritt in rhombischen Prismen auf, die meistens zu Zwillingen verwachsen sind, ist mit Kaliumnitrat, Witherit, Strontianit isomorph, hat 2.93 spec. Gew., ist etwas härter als Kalkspath, schwillt beim Erhitzen an und zerfällt zu grobem Pulver, verhält sich sonst wie Kalkspath; er findet sich in Aragonien in Thon und Gyps, bei Salzburg, in Böhmen in Basalt und Basalttuffen.

Einige thierische Stoffe, welche reich an Calciumcarbonat sind, werden noch jetzt in der Medicin gebraucht, oder waren früher Medicamente:

a) Präparirte Austerschalen, *Conchae praeparatae*; sie sind in der Pharm. germ. aufgenommen, sind die Schalen der essbaren Auster, *Ostrea edulis L.*, eines kopflosen Weichthieres (*Acephalae*, *Testaceae*), von denen die untere convex und gewöhnlich an Felsen und Steinen des Meeresgrundes angewachsen ist, während die obere, meist glatte Schale jene als Deckel schliesst. Sie werden nach dem Herausnehmen des eingeschlossenen Thieres einige Zeit mit Wasser gekocht, mittelst einer Bürste oder eines Besens von Unreinigkeiten befreit, gut abgewaschen, getrocknet, und sehr fein gepulvert. Nach den Untersuchungen von Marcel de Serres und Figuier enthalten sie 93·9 Proc. Calciumcarbonat neben 1·4 Proc. Calciumsulfat, 0·3 Proc. Magnesiumcarbonat, 0·5 Proc. Calciumphosphat, 3·9 Proc. organische Substanzen und eine Spur Eisenoxyd.

b) Rothe Korallen, *Corallia rubra*, die Aeste und Zweige des Gehäuses der rothen Koralle, *Isis nobilis L.*, eines zu den Pflanzenthieren gehörenden Strahlthieres (*Animalia radiata*, *Phytozoae*); sie enthalten nach Schaper 83·43 Proc. Calciumcarbonat, 4·6 Proc. Magnesiumcarbonat, 0·96 Proc. organische Substanzen und 0·88 Proc. Eisenoxyd; in den riffbauenden Korallen fand Silliman jun. 97 bis 99 Proc. Calciumcarbonat, geringe Mengen Kieselsäure, Calciumfluorid, Phosphate von Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisenoxyd.

c) Weisses Fischbein, *Os Sepiae*, der Rückenknochen vom Tintenfisch, *Sepia officinalis L.*, eines zu den Zehnfüsslern gehörigen Weichthieres (*Animalia mollusca*, *Decapodae*), enthält nach John in seiner Schale 80, in seiner porösen Masse 85 Proc. Calciumcarbonat.

Die Bildung des Calciumcarbonats erfolgt direct aus Kalk und Kohlendioxyd nur unter gewissen Bedingungen. Bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei einer Temperatur bis 360°, nimmt trockner Kalk kein Kohlendioxydgas auf (Schulatschenko); theilweis nimmt er es bei einer nicht ganz Rothgluth erreichenden Temperatur (H. Rose), sogar noch bei Weissgluth (Petzhold) auf; nach Birnbaum und Mahn ist es die Schmelzhitze des Zinks (415·3°), bei welcher wasserfreier Kalk bei gewöhnlichem Druck Köhlendioxyd aufzunehmen beginnt, aber es entsteht keine constant zusammengesetzte Verbindung, nach Debray aber kann sich der Kalk vollständig mit Kohlendioxydgas sättigen, wenn letzteres im Ueberschuss vorhanden ist und es unter genügend starkem Druck auf den Kalk ein-

wirkt. Viel leichter als trockner Kalk nimmt feuchter Kohlendioxydgas auf, ebenso Calciumhydroxyd, Kalkmilch, Kalkbrei, Kalkwasser; gelöschter Kalk der Kalkgruben wird obenauf bald Calciumcarbonat durch das Kohlendioxyd der Luft, bleibt innen aber unzersetzt, weil dahin die Luft nicht kommen kann. Leicht gewinnt man Calciumcarbonat als Niederschlag beim Mischen einer Calciumsalzlösung mit Alkali- oder Ammoniumcarbonat ( $3 \text{ Ca Cl}_2 + 2 \text{ N}_3 \text{ H}_{11} \text{ C}_2 \text{ O}_5 + \text{H}_2 \text{ O} = 3 \text{ Ca CO}_3 + 6 \text{ NH}_4 \text{ Cl} + \text{CO}_2$ ), wobei es nach G. Rose's Untersuchungen amorph, als Kalkspath, oder als Aragonit erhalten werden kann: Wird Calciumchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkalicarbonatlösung gemischt, so ist der entstehende Niederschlag von Calciumcarbonat amorph, flockig, er bleibt auch so, wenn er rasch abfiltrirt und getrocknet wird. Werden dagegen beide Lösungen siedend heiss gemischt, so besteht er aus Aragonitkrystallen; wird ferner Calciumchloridlösung und Natriumhydrocarbonatlösung gemischt und hinterher die milchige Mischung gekocht, so besteht der Niederschlag aus kleinen Kalkspathkrystallen. Uebrigens werden alle durch heisse Fällung erhaltene Aragonitniederschläge in Kalkspathniederschläge verwandelt, wenn man sie nach der Fällung unter der Flüssigkeit oder unter Wasser stehen lässt.

Auch das aus kaltem Kalkwasser mit wenig Kohlendioxydgas ausfallende Calciumcarbonat verwandelt sich bald in Kalkspath, das aus heissem Kalkwasser fallende zeigt Aragonitformen; aus Lösungen von Calciumcarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser scheiden bei 90 bis 100° Aragonitformen, bei niederer Temperatur auch Kalkspathformen, bei und unter 30° nur letztere aus (Hall, Buchholz, G. Rose).

Gefälltes Calciumcarbonat, *Calcaria carbonica praecipitata*, ist in der Pharm. germ. aufgenommen, wird gewöhnlich aus Calciumchlorid und Ammoniumcarbonat dargestellt wie Bariumcarbonat (S. 206). Zu einer Lösung von 7 Th. reinem Calciumchlorid (S. 226) in 50 Th. Wasser wird eine solche von 6 Th. zerriebenen Ammoniumcarbonat in einem Gemisch von 10 Th. Salmiakgeist von 0.96 spec. Gew. und 10 Th. Wasser gesetzt, das flockig niederfallende Calciumcarbonat aber erst abfiltrirt, nachdem es krystallinisch geworden ist und sich zusammengezogen hat:

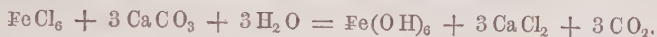


Das Ammoniumcarbonat ist aus demselben Grunde nicht durch Alkalicarbonat zu ersetzen, auch die Lösung des Ammoniumcarbonats in Salmiakgeist aus gleichem Grunde zu machen,



wie es bei der Darstellung von Bariumcarbonat angegeben ist (S. 207).

Das gefällte, mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Calciumcarbonat ist ein weisses, lockeres, meistens aus mikroskopisch kleinen Rhomboëdern bestehendes, geruch- und geschmackloses Pulver von 2·72 spec. Gew., das beim Erhitzen bei etwa 400° Kohlendioxyd abzugeben beginnt, davon bei steigender Temperatur immer mehr verliert, in Glühhitze ganz in Kalk übergeht, beim Uebergiessen mit fast allen Säuren (nicht mit Cyanwasserstoffsäure) unter Bildung eines der Säure entsprechenden Calciumsalzes Kohlendioxydgas entwickelt, und wie Bariumcarbonat beim Schütteln oder Erwärmen mit der wässrigen Lösung mehrerer Metalloxydsalze resp. Chloride diese unter Abscheidung von Metallhydroxyden und Bildung eines anderen Calciumsalzes zersetzt, z. B. das Eisenchlorid nach der Gleichung:



Wird Calciumcarbonat mit Schwefel zusammen unter Wasser digerirt, so entsteht allmählig, namentlich bei Gegenwart organischer Substanzen, etwas Calciumsulfat (Pollacci und Bellucci), ja es entsteht dabei auch Calciumthiosulfat (Brugnatelli und Pelloggio); wird das Calciumcarbonat aber mit Schwefel zusammen bei Luftabschluss erhitzt, so entstehen unter Kohlendioxydentwicklung hauptsächlich Calciumsulfid und -sulfat (s. S. 265).

Calciumcarbonat löst sich sehr wenig in Wasser, noch weniger in Ammoniak- und Ammoniumsalzlösung, kaum in Alkalilösung, leichter in kohlensäurehaltigem Wasser: 100 Th. mit Kohlendioxydgas gesättigtes Wasser lösen bei 0° = 0·07, bei 10° = 0·088 Th. Carbonat, beim Sieden der Lösung bleiben nur 0·0034 Th. gelöst, sie trübt dann Kalkwasser nicht mehr. Jedoch enthält die Lösung des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser nicht Calciumcarbonat als solches, sondern Calciumhydrocarbonat,  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ , gelöst, sie entwickelt der Luft dargeboten, oder zum Sieden erhitzt Kohlendioxyd und lässt Carbonat fallen ( $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ ).

Zu erkennen ist Calciumcarbonat wie alle Calciumverbindungen (S. 221) und Carbonate (I. 731), die Menge seines Calciums, damit seine Menge selbst, ist wie S. 223 angegeben zu bestimmen. Zu prüfen ist es auf Magnesiumsalze, Thonerde, Eisen in seiner salzsauren Lösung wie Calciumchlorid (S. 228), auf Sulfat, Chlorid, Alkalisalze wie Calciumphosphat (S. 259), nur wird bei Gegenwart von Kaliumsalzen der beim Verdampfen des wässrigen Auszuges bleibende Rückstand die Flamme violett färben.

Gefälltes Calciumcarbonat wird als Medicament für sich

und mit anderen Stoffen gemengt verwendet, für sich, oder mit etwa 3 Proc. Kampherpulver gemischt als Zahnpulver gebraucht, bei der chemischen Analyse wird es zuweilen angewandt. Das natürlich vorkommende Carbonat findet viele Verwendung: Kalkspath zu optischen Instrumenten, Marmor und Kreide zur Darstellung einer grossen Menge anderer Calciumsalze, sowie zur Entwicklung von Kohlendioxydgas in Mineralwasserfabriken, Kreide namentlich in der Sodafabrikation, Kalksteine hauptsächlich zur Fabrikation von Aetzkalk in den Kalkbrennereien.

Calcium und Schwefel. Mit Sicherheit sind nur drei Verbindungen des Calciums mit Schwefel bekannt, davon nur eine im festen Zustande, ausserdem ein Hydrosulfid:

|                  |                     |                     |                     |
|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| CaS              | Calciumsulfid       | Ca(SH) <sub>2</sub> | Calciumhydrosulfid. |
| CaS <sub>4</sub> | Calciumtetrasulfid  | —                   |                     |
| CaS <sub>5</sub> | Calciumpentasulfid. | —                   |                     |

Calciumsulfid (Calciumsulfuret), CaS. Bildet sich wie Bariumsulfid aus den entsprechenden Calciumverbindungen (S. 208), beim Glühen von Kalk im Wasserstoffsulfidgase neben Wasser (Berzelius), beim Glühen von Calciumsulfat mit Kohle unter Kohlendioxydentwicklung (Berthier), auch bei dessen Glühen in Kohlenoxyd oder feuchtem Wasserstoff unter Entwicklung von Kohlendioxyd resp. Wasserdampf (Unger). Es entsteht beim Glühen eines Gemenges von Natriumsulfid und Calciumcarbonat, oder von Natriumsulfat, Kohle und Calciumcarbonat, wie bei der Sodafabrikation (S. 132). Rein ist es durch Erhitzen von Calciumcarbonat in einem Gemisch von Kohlenstoffsulfiddampf und Kohlendioxydgas zu erhalten, wobei letzteres zum Entfernen des freiwerdenden Schwefels dient:



Gelblichweisse, zerreibliche, selbst in Weissgluth unschmelzbare Masse, die nach Bestrahlung im Sonnenlicht im Dunkeln leuchtet, in Wasser fast unlöslich ist, bei anhaltendem Kochen mit Wasser aber fortwährend Wasserstoffsulfidgas entwickelt; dies giebt es reichlich beim Uebergiessen mit Säuren ( $\text{CaS} + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ).

Durch Zusammenschmelzen von Calciumsulfid und Schwefel lässt sich kein Calciumpolysulfid erhalten; wird ersteres aber mit 3 Atomen Schwefel und Wasser gekocht, so geht Calciumtetrasulfid in Lösung ( $2 \text{CaS} + 3 \text{S}_2 = 2 \text{CaS}_4$ ), während bei Anwendung von weniger Schwefel sich ein Theil des Calciumsulfids mit dem kochenden Wasser zersetzt ( $2 \text{CaS} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(SH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2$ ), kein Di- oder Trisulfid entsteht (Schöne).

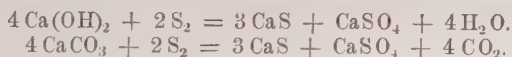
Kalte Sodalösung zersetzt das Calciumsulfid nicht oder kaum, was für die Sodagewinnung sehr wichtig ist (S. 132).

Calciumsulfid war der Hauptbestandtheil eines früheren Medicaments, der früher gebräuchlichen

Kalkschwefelleber, *Calcaria sulfurata* (*Hepar sulfuris calcareum*). Sie soll schon zu Ende des 17. Jahrhunderts bekannt gewesen sein, wurde 1768 von Canton durch Glühen eines Gemenges von Austerschalen mit Schwefel dargestellt, nach ihm Canton'scher Phosphor genannt, weil sie nach Insolation im Dunkeln leuchtete (s. oben). Zu ihrer Gewinnung wurden 3 Th. Gypspulver und 1 Th. Holzkohlenpulver innig gemischt in einen Tiegel gebracht, mit etwas Kohlenpulver bedeckt, mit aufgelegtem Deckel bei Luftabschluss etwa 1 Stunde lang rothglühend erhalten, dann wurde der Inhalt des Tiegels nach dem Erkalten zerrieben und gut verschlossen aufbewahrt:



Nach einer anderen Vorschrift wurden 2 Th. Calciumhydroxyd, oder 3 Th. Calciumcarbonat mit 1 Th. Schwefel innig gemengt in einem Tiegel mit etwas Kalk bedeckt bei Luftabschluss ebenfalls eine Stunde lang rothglühend erhalten:

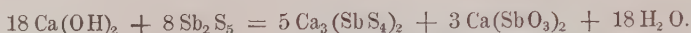


Bei keiner dieser Darstellungen wurde reines Sulfid erhalten. Das nach der ersten Angabe bereitete Präparat enthielt, abgesehen von einem Eisen- und Mangangehalt, den schon der Gyps enthielt, stets etwas überschüssige Kohle, sah in Folge dessen nie weiss, sondern stets grau aus; das nach der zweiten dargestellte war zwar weiss, aber stark gypshaltig. Das Präparat war geruchlos, weil aber Feuchtigkeit und Kohlendioxydgas der Luft es langsam in Carbonat umwandeln, so roch es bald nach Wasserstoffsulfid; durch den Sauerstoff der Luft wurde es auch in Calciumthiosulfat, dieses in Calciumsulfat und Schwefel zersetzt. Es löste sich wenig in Wasser, die alkalisch reagirende Lösung schmeckte hepatisch; mit Säuren übergossen entwickelte es reichlich Wasserstoffsulfidgas.

Calciumsulfid geht mit gewissen Sulfiden, z. B. mit Antimontrisulfid und Antimonpentasulfid, Verbindungen ein; solche Sulfantimonate des Calciums waren in einem früher als Medicament angewandten Präparate enthalten, in der

Kalkspiessglanzleber, *Calcaria sulfurata-stibiata*. Wurden zu ihrer Darstellung 3 Th. Calciumhydroxyd, 2 Th. Antimonpentasulfid und 24 Th. Wasser gemengt zur Trockne

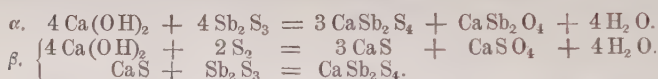
verdampft, so bestand das zurückbleibende blassgelbe Pulver hauptsächlich aus Calciumsulfantimonat und Calciumantimonat (I. 645):



Wurden 4 Th. Calciumhydroxyd, 1 Th. Antimontrisulfid und 1 Th. Schwefel gepulvert innig gemengt in einem Tiegel bei Luftabschluss erst gelinde, dann stärker geglühet, so bestand die braune Masse zum Theil auch aus Calciumsulfantimonat und Calciumantimonat:



aber je nach den Mengenverhältnissen zwischen den angewandten Ingredienzien, der Temperatur beim Glühen und dem Luftzutritt beim Schmelzen enthielt sie auch Calciumsulfantimonit, Calciumantimonit ( $\alpha$ ), unzersetzten Kalk, Gyps, der beim Einwirken des Schwefels auf Calciumhydroxyd neben Calciumsulfid entstand ( $\beta$ ), auch wohl Spiessglanzglas (I. 624):



Diese Präparate waren also sehr verschieden zusammengesetzt, lösten sich nur theilweis in Wasser, schieden mit Säuren unter Wasserstoffsulfidentwicklung Antimontrisulfid, resp. -penta-sulfid aus, von denen sich ersteres im Ueberschuss von concentrirter Salzsäure ganz, letzteres unter Ausscheidung von Schwefel löste.

Calciumhydrosulfid (Calciumsulfhydrat),  $\text{Ca(SH)}_2$ . Es entsteht schwierig bei langem Kochen von Calciumsulfid mit vielem Wasser (s. oben), beim Einwirken von Wasserstoffsulfidgas auf in Wasser vertheiltes Calciumsulfid, auf Kalkmilch (s. Bariumhydrosulfid S. 209), auf in Wasser vertheiltes Calciumcarbonat, wobei gleichzeitig Calciumhydrocarbonat in Lösung geht (Pelouze, Béchamp). Werden die mit wenig Wasser versetzten Sodarückstände, welche der Hauptsache nach aus Calciumsulfid, -hydroxyd und -carbonat bestehen, in einem mit Rührvorrichtung versehenen Blecheylinder mit einströmendem Wasserdampf von 5 Atm. Druck behandelt, so kann man denselben 90 Proc. ihres Schwefels in Form von concentrirter 8procentiger Calciumhydrosulfidlösung entziehen (Kraushaar).

Calciumhydrosulfid ist nur gelöst bekannt; denn beim Verdampfen seiner Lösung zersetzt es sich unter Wasserstoffsulfidentwicklung nach Berzelius in Calciumsulfid, nach Pelouze in Calciumhydroxyd. Seine farblose Lösung schmeckt scharf,



bitter hepatisch, reagirt schwach alkalisch, wirkt schwach ätzend. Wird die durch Sättigen von Kalkbrei mit Wasserstoffsulfid entstehende graugelbe Masse auf behaarte Körperflächen gestrichen, so veranlasst ihr Calciumhydrosulfid, dass schon nach wenigen Minuten die Haare leicht abgeschabt werden können; Kraushaar empfiehlt daher die in oben angegebener Weise aus Sodarückständen zu bereitende Calciumhydrosulfidlösung in den Gerbereien zum Enthaaren der Felle anzuwenden. Calciumhydrosulfid ist es auch, welches aus Arsentrisulfid und Calciumhydroxyd entstanden, in dem als Enthaarungsmittel von den Orientalen angewandten Rhusma wirksam ist (I. 570).

Calciumtetrasulfid,  $\text{CaS}_4$ , und Calciumpentasulfid,  $\text{CaS}_5$ , existiren beide nur gelöst. Beweis für ihre Existenz ist der Umstand, dass wenn in Wasser suspendirtes Calciumsulfid mit weniger oder mehr Schwefel gekocht wird, als zur Bildung dieser beiden Sulfide nöthig ist, derselbe ausser Reaction bleibt (Schöne). Bildung des Tetrasulfids s. S. 264; Calciumpentasulfidlösung, allerdings Calciumthiosulfat enthaltend, wird in der Pharmacie dargestellt zur Gewinnung von gefälltem Schwefel (I. 368).

## Aluminium. Aluminium.

Al. 27·3. <sup>VI</sup> Al. 54·6.

Aluminium ist wie das Eisen ein vierwerthiges Element. Es tritt aber in allen seinen Verbindungen als sechswerthiges Doppelatom oder Elementradikal auf,  $= \text{Al}_2$ ,  $= \text{Al}$ , mit dem Atomgewicht  $2 \times 27\cdot3 = 54\cdot6$  (I. 152). Aus der specifischen Wärme des Aluminiums berechnet sich sein Atomgewicht zu 27·3 (I. 133); aus der Dampfdichte einer unzersetzt flüchtigen Aluminiumverbindung, des Aluminiumchlorids, berechnet es sich aber doppelt so gross zu 54·6 (I. 130). Da nun alle Aluminiumverbindungen in ihrem chemischen Verhalten einer Reihe von Eisenverbindungen gleichen, in denen das vierwerthige Eisen als sechswerthiges Doppelatom vorkommt, dazu die Aluminiumverbindungen sämmtlich mit diesen Eisenverbindungen isomorph sind, so ist man berechtigt, in allen Aluminiumverbindungen ein sechswerthiges Doppelatom Aluminium mit dem Atomgewicht 54·6 anzunehmen, und diese Gewichtsmenge nicht als das Gewicht eines Atomes Aluminium anzusehen, trotzdem Aluminiumverbindungen mit einfachem Atom, welche einer bekannten

zweiten Reihe von Eisenverbindungen mit einem einfachen Atom Eisen entsprechen würden, nicht bekannt sind.

Von allen Aluminiumverbindungen ist am frühesten der Alaun bekannt gewesen. Er zählte sicher im 8. Jahrhundert zu Geber's Zeiten zu denjenigen Stoffen, welche noch vor unserer Zeitrechnung die Griechen wegen ihres zusammenziehenden, styptischen Geschmacks *στυπτηλα*, die Römer *alumina* nannten. Auch die Vitriole, die Sulfate des Eisens, Kupfers, Bleies zählten zu diesen Stoffen. Allein in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts unterschied Paracelsus den Alaun von den Vitriolen, weil er nicht wie diese eine metallische, sondern eine erdige Base habe. Welcher Art diese letztere aber war, blieb noch lange unbekannt; sie wurde für Kalkerde gehalten, bis 1746 Pott die früher schon von Geoffroy gemachten Angaben bestätigte, dass der Thon mit Schwefelsäure Alaun gebe, die Kalkerde nicht, und er deshalb eine besondere „thonichte“ Erde in dem Alaun annahm. Bestimmt unterschied erst Marggraf 1754 die Alaunerde von der Kalkerde, weil sie andere Salze als diese mit Säuren bildete, auch weil sie nicht aus Salmiak Ammoniak auszutreiben vermochte; er zeigte ferner, dass die Erde des Alauns im Thon enthalten, hier mit Kieselsäure verbunden sei.

Erfolglos hatte 1807 Davy versucht, wie andere Erden auch Alaunerde durch den galvanischen Strom zu zersetzen, vergeblich hatte er daraus mittelst Kaliums ein Metall zu reduciren versucht; auch Oersted in Kopenhagen wollte es 1824 nicht gelingen, aus einem durch Zersetzung von Aluminiumchlorid mit Kaliumamalgam erhaltenen Amalgam ein Metall abzuscheiden. Erst Wöhler erhielt 1827 das nach dem Alaun, alumen, genannte Metall Aluminium in Form eines grauen Pulvers, als er in einem dicht verschlossenen Tiegel Aluminiumchlorid und Kalium zusammenschmolz; 1845 gewann er es in kleinen Kügelchen, als er Aluminiumchloriddampf durch ein Rohr treten liess, in dem Kalium oder Natrium zum Glühen erhitzt war. In grösserer Menge aber wurde das Aluminium erst 1854 von H. St. Claire-Deville in Paris im Wesentlichen nach Wöhler's Methode dargestellt, als ihm durch Napoleon III. Mittel angewiesen waren, um mit ihnen darauf bezügliche Versuche in grossem Massstabe in der Fabrik von v. Sussex in Javelle bei Paris anstellen zu können. Er verband sich mit Debray, Morin und Rousseau frères; in der Fabrik der letzteren wurden die Darstellungsmethoden ermittelt, sie erlangten unter der Leitung von Morin in Nanterre, später unter der von Usiglio in Salyndres bei Alais die Vollkommenheit, dass man bei ihrer Befolgung reines Aluminium verhältnissmässig einfach

und billig in grosser Menge darstellen und seine Eigenschaften genau kennen lernen konnte.

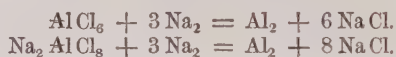
Aluminiumverbindungen zählen zu den verbreitetsten und hauptsächlichsten Bestandtheilen unseres Erdkörpers; namentlich finden sich Aluminiumsilicate in plutonischen Gesteinen und deren Verwitterungsproducten, aber auch in neptunischen und vulkanischen, in der Regel als Doppelsilicate, unter denen der Orthoklas oder Kalifeldspath oben an steht. Neben ihm sind ebenfalls häufig: Albit oder Natronfeldspath, Oligoklas, Labrador oder Kalkfeldspath, die verschiedenen Arten Glimmer, welche mit Feldspath und Quarz zusammen Granit, Gneiss, Syenit, Porphyr bilden und Hauptbestandtheile vieler Schiefer sind; Hornblende und Augit, welche in Basalten, Trachyten, Laven vorkommen; Thon und Thonschiefer, welche grosse Lager, ganze Flöze bilden, auch in Spalten und Fugen anderer Gesteine auftreten; die Zusammensetzung aller dieser Aluminiumsilicate s. Bd. I. 671. Zu den weniger häufig vorkommenden Aluminiumsilicaten zählen: Kaolin oder Steinmark,  $\text{AlSi}_2\text{O}_7$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , ein Verwitterungsproduct des Feldspaths, in der Regel nicht quarzfrei, erscheint derb auf Gängen und Lagern bei St. Yrieux bei Limoges, bei Meissen in Sachsen, ist die sogenannte Porcellanerde und wurde früher als sächsische Wundererde, Steinmark (*Medulla saxorum*), als Volksheilmittel verwendet; Allophan,  $\text{AlSiO}_5$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ ; Andalusit,  $\text{AlSiO}_5$ ; Beryll, Granat, Topas (I. 672). Von andern Aluminiummineralien sind noch hervorzuheben: Korund, (Rubin, Saphir, Smirgel),  $\text{AlO}_3$ ; Hydrargillit oder Gibbsit,  $\text{Al}(\text{HO})_6$ ; Diaspor,  $\text{AlO}_2(\text{OH})_2$ ; Spinell,  $\text{MgAlO}_4$ ; Chrysoberyll,  $\text{BeAlO}_4$ ; Kryolith,  $\text{Na}_6\text{AlFl}_{12}$ ; Wawellit,  $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_4\text{O}_3$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$ ; Aluminat,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ ; Alaunstein oder Alunit,  $\text{K}_2\text{Al}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ .

Bei der grossen Verbreitung von Aluminiumverbindungen und deren Verwitterungsproducten im Boden ist es nicht auffallend, dass trotz Unlöslichkeit der meisten derselben in Wasser, aber bei der oft stattfindenden Zersetzung derselben mit andern Bodenbestandtheilen, mehrere Sool-, Gruben-, Quellwasser, auch einzelne Brunnen- und Flusswasser geringe, selten grössere Mengen von Aluminiumsalzen enthalten, in ihren Absätzen sich oft sogar grössere Mengen finden. Zuweilen ist ihr Aluminiumgehalt bedeutend; durch Verwitterung von Schwefelkies ist Schwefelsäure entstanden, diese wirkt zersetzend auf Aluminiumsilicate des Bodens ein, das dem Boden ent quellende Wasser enthält Aluminiumsulfat oft neben Schwefelsäure, z. B. ist es in den Alaunwässern der Bukowina, von Niederschlesien, den Vitriolwässern von Vlotto, Muskau, dem Wasser des Sauersees in Südost-Texas in Nordamerika; im Wasser der Eekholtzquelle von

Ronneby in Schweden fand Hamberg 0·1503, im Wasser einer Quelle in Rockbridge County in Virginien Hardin 1·2414 Proc. Aluminiumsulfat (wasserfrei).

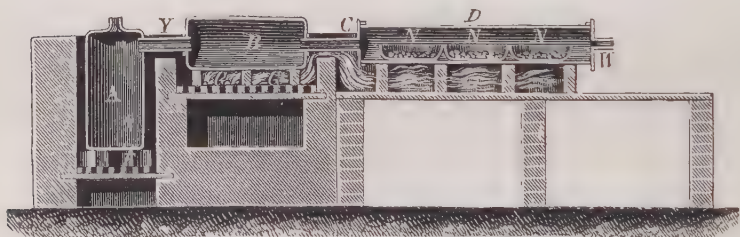
Aber trotz grosser Verbreitung im Boden sind Aluminiumverbindungen nur in wenigen Pflanzen, bisher eigentlich nur von Church in einigen Lycopodiaceen, von Bergstrand in der Ackerbeere (*Rubus arcticus* L.), welche im nördlichen Schweden wächst, aufgefunden, und gar nicht in thierischen Stoffen. Nach spektroskopischen Untersuchungen von A. Cornu ist aber in der Sonnenatmosphäre Aluminium enthalten.

Das Aluminium lässt sich nicht durch Kohle oder Wasserstoff, wie viele andere Metalle, aus seinem Oxyd reduciren, wohl aber aus seinem Chlorid, oder einem Doppelsalz desselben mit Natriumchlorid, dem Aluminiumnatriumchlorid, durch Kalium oder Natrium (Wöhler, Deville):



Zuerst stellte man es in grösserem Maassstabe dar, indem man Aluminiumchlorid in einem vertikal stehenden eisernen Cylinder, Figur 1, A, durch das Feuer *F* erhitzte, seinen Dampf

Fig. 1.



durch ein Rohr *Y* in einen horizontal liegenden eisernen Cylinder *B* leitete, in dem Eisengranalien durch die Feuerung *G* zum Rothglühen erhitzt waren. Hierdurch wurde das Aluminiumchlorid gereinigt, das glühende metallische Eisen verwandelte das ihm beigemischte, leicht flüchtige Eisenchlorid in schwer flüchtiges Eisenchlorür ( $\text{FeCl}_3 + \text{Fe} = 3 \text{FeCl}_2$ ), das durch das Einwirken von Feuchtigkeit auf Aluminiumchlorid entstandene Wasserstoffchlorid ebenfalls in Eisenchlorür ( $2 \text{HCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ ), endlich etwa vorhandenes Schwefelchlorür in Eisenchlorür und Eisensulfür ( $\text{S}_2 \text{Cl}_2 + 3 \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + 2 \text{FeS}$ ). Der so gereinigte Aluminiumchloriddampf wurde dann durch ein weites, horizontal liegendes, auf etwa 300° erhitztes Rohr *C* geleitet, in dem sich



kleine Spuren Eisenchlorür absetzten, dann gelangte er in einen längeren, horizontal liegenden, schwach rothglühenden eisernen Cylinder *D*, in dem sich mehrere eiserne Schalen *N*, *N*, *N* mit Natrium befanden. Hier ging die Reduction des Aluminiumchlorids vor sich, es vereinigte sich aber das entstehende Natriumchlorid gleich mit nachfolgendem Aluminiumchlorid zu dem Doppelsalz, dessen Dampf ging zu den folgenden Schalen mit Natrium und wurde auch hier grösstentheils reducirt. Darauf wurde der Inhalt der Schalen zur vollständigen Reduction des Aluminiumchlorids noch in Tiegeln geschmolzen, das Aluminium sammelte sich in Kugeln unter einer Decke von Kochsalz an, es wurde gesammelt und bei Luftabschluss zu grösseren Stücken zusammengeschmolzen.

Bereits 1856 empfahl Dumas statt des schwer und umständlich darzustellenden Aluminiumchlorids das wenigstens angenehmer zu bereitende Aluminiumnatriumchlorid zu verwenden. Dies wandte auch Deville bei der Darstellung des Aluminiums in grösserem Maassstabe an: 100 Th. Doppelsalz wurden mit 20 Th. Natriumscheiben und zur Schlackenbildung mit 50 Th. Kochsalz und 50 Th. Flussspathpulver gemengt; dies Gemenge wurde auf den Heerd eines vorher angeheizten Flammofens, oder in einen Tiegel gebracht, der mit einer Thonerdeschicht ausgefüttert war. Es wurde erhitzt, das Feuer nach Beendigung der eintretenden ziemlich lebhaften Reaction so verstärkt, dass Alles in Fluss kam, dann fand sich schliesslich nach dem Erkalten der Schmelze das Aluminium unter der Schlacke; durch wiederholtes Umschmelzen unter einer Decke von Aluminiumnatriumchlorid wurde das Metall gereinigt.

Das Aluminiumnatriumchlorid stellt man jetzt zur Aluminiumfabrikation stellenweis sehr rein aus dem Bauxit dar, einem zuerst im Kalkstein von Baux bei Arles in der Provence gefundenen amorphen Mineral, das auch bei Revest bei Toulon und Allaude, Dept. de Var, vorkommt und ein eisenoxydhaltiges Aluminiumhydroxyd, annähernd der Formel  $\text{RO}(\text{OH})_4$ , ( $\text{R} = \text{Al, Fe}$ ), entsprechend zusammengesetzt ist, durchschnittlich 60 bis 65 Proc. Aluminiumoxyd, neben Eisenoxyd, Kiesel Erde und Wasser enthält. In der Fabrik zu Salyndres bei Alais wird der Bauxit gepulvert mit Soda gemengt in einem Flammofen erhitzt, wobei Natriumaluminat entsteht, Eisenoxyd unverbunden bleibt:

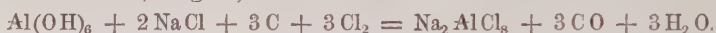


Das Natriumaluminat wird der erkalteten Masse mit Wasser entzogen, wobei Eisenoxyd ungelöst bleibt, und in der geklärten Lösung durch zugeleitetes Kohlendioxydgas zersetzt, wobei

Natriumcarbonat gelöst bleibt und Aluminiumhydroxyd gefällt wird:

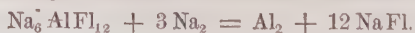


Das Aluminiumhydroxyd wird gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert, mit Kochsalz und Kohle gemischt, aus der Mischung werden Kugeln geformt, diese scharf getrocknet in vertikal stehenden Thonretorten erst langsam, zuletzt bis zur Weissgluth erhitzt, während unten in die Retorten Chlorgas geleitet wird. Hierbei reducirt die Kohle das Aluminiumhydroxyd, weil das reducirte Metall sich sogleich mit Chlor zu Chlorid verbinden kann; dies bildet dann sogleich mit dem Kochsalz Aluminiumnatriumchlorid, welches dampfförmig aus dem oberen Theil der Retorte in eine seitlich angebrachte, mit Thonplatten ausgekleidete Kammer tritt und sich hier verdichtet, während Kohlenoxydgas und überschüssig zugeleitetes Chlor durch ein Rohr in den Schornstein entweichen (s. Aluminiumchlorid S. 279, Fig. 2):



100 Th. dieses Doppelsalzes werden dann mit 35 Th. Natrium und 40 Th. Kryolithpulver, welches als Flussmittel dient, gemischt auf der Sohle eines Flammofens bei allmählig gesteigerter Hitze zusammengeschmolzen, das reducirte Metall sammelt sich auf dem Boden des Ofens an und wird darauf in Zaine gegossen (Wurtz).

Auch Kryolith,  $\text{Na}_6\text{AlFl}_{12}$ , dieses in Süd-Grönland bei Ivitut an der Arsukbucht in einem grossen Lager vorkommende Mineral, wird zur Aluminiumgewinnung verwendet, es wird mittelst Natriums zerlegt, neben Aluminium entsteht Natriumfluorid:



Zuerst brachte H. Rose 1855 ein Gemenge von 5 Th. gepulvertem Kryolith, 4 Th. in Scheiben zerschnittenes Natrium und 5 Th. als Flussmittel dienendes Kaliumchlorid in einen eisernen, bedeckten Tiegel zum starken Rothglühen, rührte die geschmolzene Masse mit einem Eisenstab um und erhielt das Metall, allerdings stark eisenhaltig, in der erkalteten Schlacke abgeschieden. Als Deville das Kaliumchlorid durch Natriumchlorid ersetzte und die Reduction in einem Porzellantiegel vornahm, erhielt er siliciumhaltiges Aluminium in Form eines einzigen Regulus am Boden der geschmolzenen Masse ausgeschieden. Endlich erhielt Wöhler 1857 ein reineres Metall, als er Kryolithpulver mit seinem gleichen Gewicht eines Gemenges von 7 Th. Kochsalz und 9 Th. Kaliumchlorid mischte, 50 Th. dieser Mischung mit 8 bis 10 Th. Natrium in Scheiben zer-

schnitten in abwechselnden Schichten in einem Thontiegel stark eingedrückt zusammenschmolz und das Ganze nach  $\frac{1}{4}$ stündigem starken Glühen erkalten liess. Im Grossen wird das Aluminium aus Kryolith in der Fabrik von Ch. und A. Fissier in Amferville-la-mi-voie bei Rouen dargestellt. Das gepulverte Mineral wird mit Kochsalz und Natriumscheiben in dem von Rose angegebenen Verhältniss in grossen Schmelztiegeln geschichtet; diese werden in Flammöfen stark erhitzt, und wenn ihr Inhalt geschmolzen ist giesst man ihn in eiserne Kapseln aus, auf deren Boden sich das Metall gewöhnlich zu einer einzigen Masse unter der erkalteten Schlacke vereinigt findet.

Andere Darstellungsweisen des Aluminiums, welche die Anwendung des theueren Natriums nicht verlangen, trotzdem aber die bisherigen Methoden nicht verdrängen konnten, sind: Aluminiumsulfid wird in einem Tiegel geglühet, durch dessen Boden Kohlenwasserstoffgas eintritt, welches das Sulfid zu Metall reducirt (T. Petitjean); Aluminiumsulfid wird mit Aluminiumsulfat in dem Verhältniss gemengt, dass beim Glühen der Mischung aller Schwefel als Dioxydgas entweicht ( $\text{AlS}_3 + \text{Al}(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}_2 + 6\text{SO}_2$ ) [Cumenge]; Aluminiumchlorid wird durch Kalium- oder Natriumcyanid in hoher Temperatur unter Bildung von Alkalichlorid reducirt ( $\text{AlCl}_3 + 6\text{KCy} = \text{Al}_2 + 6\text{KCl} + 6\text{C} + 6\text{N}$ ) [Knowles]; Natriumaluminiumchlorid wird schon bei 200 bis 300° durch Zink reducirt unter Bildung von Natriumzinkchlorid und einer Legirung des reducirten Aluminiums mit dem überschüssigen Zink ( $\text{Na}_2\text{AlCl}_4 + 3\text{Zn} = \text{Al}_2 + 2\text{NaCl} + 3\text{ZnCl}_2$ ); durch wiederholtes Zusammenschmelzen der Legirung mit Natriumaluminiumchlorid wird ihr alles Zink entzogen, reines Aluminium hinterbleibt ( $\text{AlZn}_3 + \text{Na}_2\text{AlCl}_4 = 2\text{Al}_2 + 2\text{NaCl} + 3\text{ZnCl}_2$ ) [N. Basset].

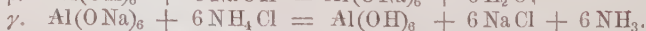
Das im Handel gewöhnlich in etwa 2 dm langen, 2·5 cm breiten und hohen Stäben vorkommende Aluminium ist selten ganz rein, enthält namentlich 2 bis 7 Proc. Eisen und 0·5 bis 3·7 Proc. Silicium. Reines Aluminium ist ein zinnweisses, politurfähiges, geruch- und geschmackloses Metall, das im compacten Zustande beim Anschlagen wie Krystallglas klingt, sehr dehnbar ist, namentlich zwischen 100 bis 150° sich zu feinstem Draht ausziehen, zu dünnem Blech ausschlagen lässt, im gegossenen Zustande 2·56, im gehämmerten 2·67 spec. Gew. besitzt, bei etwa 700° schmilzt, selbst in höchster Temperatur nicht verdampft, beim Erkalten ein krystallinisches Gefüge annimmt, in dem Octaëder zu erkennen sind. Es leitet die Electricität etwa 8 mal besser als Eisen, die Wärme etwas leichter

als Zink, ist unmagnetisch; seine specifische Wärme beträgt 0·2 (Kopp), 0·2143 (Regnault).

Reines Aluminium bleibt an der Luft bei gewöhnlicher, auch bei erhöhter Temperatur unverändert, nur unreines wird oberflächlich oxydirt; in compacten Massen wird es auch beim Erhitzen in Sauerstoffgas oberflächlich oxydirt, ebenso nach Jahn und Henze beim Reiben mit einem quecksilberhaltigen, angefeuchteten Lederlappen, weil die beiden Metalle ein galvanisches Element bilden, durch dessen Wirkung das Wasser zersetzt, und in Folge dessen das Aluminium durch den frei werdenden Sauerstoff oxydirt wird. Dagegen verbrennt es in Blättchen ausgeschlagen zu Oxyd beim Erhitzen in einer Lichtflamme, namentlich im Sauerstoffgase blitzähnlich mit blendendem Licht. Aluminiumfolie zersetzt auch Wasser bei 100°, wobei sie langsam in die Blattform behaltendes Aluminiumhydroxyd übergeht, compactes Aluminium zersetzt es nicht.

Zu erkennen ist Aluminium an seinen physikalischen Eigenschaften; seine Verbindungen färben eine nicht leuchtende Flamme nicht, leuchten auch nicht beim Glühen wie Calciumverbindungen. Nur im Funkspectrum zeigen einige Verbindungen des Aluminiums eine Anzahl zu hellen Streifen vereinigter Linien im Roth und Blau, ausserdem Linien im Ultraviolett, welche jedoch nur sichtbar werden, wenn das Spectrum auf eine stark fluorescirende Oberfläche fällt (Stokes). Werden Aluminiumverbindungen mit einer Lösung von Kobaltoxydunhydrat befeuchtet in der äusseren Löthrohrflamme erhitzt, so bilden sie eine himmelblaue, unschmelzbare Masse, ein Kobaltaluminat, Thénard's Blau,  $\text{CoAlO}_4$ .

Aus Aluminiumsalzlösungen, die, selbst wenn sie basische Salze enthalten, Lackmuspapier röthen, säuerlich und zusammenziehend schmecken, fällen: Kalium- oder Natriumhydroxyd: Weisses, voluminöses Aluminiumhydroxyd (Thonerde), das sich im Ueberschuss der Reagentien als Alkalialuminat löst, aus dieser Lösung nicht beim Sieden (s. Chrom), wohl aber auf Zusatz von Ammoniumsalzen unter Ammoniakentwicklung ausscheidet:



Ammoniak: Weisses Gemenge von basischem Aluminiumsalz und ammoniakalischem Aluminiumhydroxyd, das in Ammoniaküberschuss wenig, in Ammoniumsalzen gar nicht löslich ist, aber beim Erwärmen der Mischung fällt Aluminiumhydroxyd vollständig aus; Natrium- oder Ammoniumcarbonat: Weisses, im Ueberschuss der Reagentien fast unlösliches Aluminiumhydroxyd, das mit ersterem Reagens gefüllt etwas alkalihaltig ist ( $\text{Al(SO}_4)_3 + 2 \text{N}_3\text{H}_{11}\text{C}_2\text{O}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4 \text{CO}_2$ ); Natriumphosphat: Weisses, voluminöses Aluminiumphosphat, das in Essigsäure unlöslich, in Salzsäure, auch in Alkalihydroxydlösung löslich ist; aus letzterer Lösung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniumsalzen Aluminiumhydroxyd aus, das in Essigsäure löslich ist:



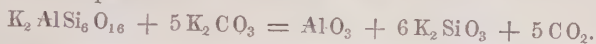
Wasserstoffsulfid fällt eine Aluminiumsalzlösung nicht, Ammonium-



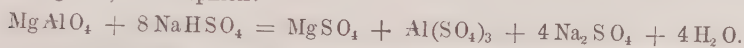
hydrosulfid scheidet daraus weisses Aluminiumhydroxyd unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid aus ( $\text{AlCl}_3 + 6 \text{NH}_4 \text{HS} + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 6 \text{NH}_4 \text{Cl} + 6 \text{H}_2\text{S}$ ). Mit Bariumcarbonat gemischte und kurze Zeit damit geschüttelte Aluminiumsalzlösung scheidet alles Aluminium als Hydroxyd unter Kohlendioxidentwicklung aus ( $\text{AlCl}_3 + 3 \text{BaCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{BaCl}_2 + 3 \text{CO}_2$ ).

Weinsäure und ähnliche, beim Erhitzen nicht flüchtige organische Säuren, auch ihre Salze, verhindern die Fällung der Aluminiumsalzlösungen durch Alkalihydroxyd, Alkalicarbonat, Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydrosulfid. Bei ihrer Gegenwart müssen die Lösungen zur Nachweisung des Aluminiums durch diese Reagentien zur Trockne verdunstet, der Rückstand unter Luftzutritt geglühet werden, damit die organischen Säuren zerstört werden; wird dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gelöst, so giebt die filtrirte Lösung mit den Reagentien die angeführten Reactionen auf Aluminium. Ebenso wie Weinsäure wirkt Zucker.

In Wasser unlösliche Aluminiumverbindungen werden zur Nachweisung ihres Aluminiums entweder direct in Salzsäure gelöst, oder erst mit Alkalicarbonat zusammengeschmolzen, hinterher das entstandene Oxyd in Salzsäure gelöst, z. B. Feldspath:



Einige Aluminiumverbindungen, auch sehr stark geglühtes Aluminiumoxyd, lösen sich schwer in Salzsäure, auch nach dem Schmelzen mit Alkalicarbonat. Sie werden in einem Platintiegel mit Natriumhydrosulfat zusammengeschmolzen, dann ist im wässrigen Auszuge der erkalteten Schmelze das Aluminium als Sulfat gelöst, z. B. Spinell:



Von den Alkalisalzen und den in Wasser löslichen Salzen des Bariums, Strontiums und Calciums unterscheiden sich die Aluminiumsalze dadurch, dass ihre Lösung durch Ammoniak und durch Ammoniumhydrosulfid gefällt wird, ferner von den Salzen des Bariums, Strontiums und Calciums, dass ihre Lösung durch Schwefelsäure und Oxalsäure nicht gefällt wird; von den Magnesiumsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass der in der Lösung jener Salze durch Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag in Ammoniumchlorid löslich ist und ein solcher in saurer Magnesiumsalzlösung durch überschüssiges Ammoniak gar nicht entsteht.

Zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums wird es fast stets in Aluminiumoxyd übergeführt. Die mässig verdünnte, wässrige Lösung einer abgewogenen Menge des Salzes wird in einer Porcellanschale mit nicht wenig Ammoniumchlorid, welches die Löslichkeit des zu bildenden Aluminiumhydroxyds in Ammoniaklösung vermindert, dann mit Ammoniak in geringem Ueberschuss vermischt, zum Sieden erhitzt und so lange darin erhalten, bis das überschüssige Ammoniak gänzlich entwichen ist, die Mischung höchstens nur schwach alkalisch reagirt. Erst dann ist alles Aluminium als Hydroxyd gefällt. Dies wird mehrere Male durch Decantiren mit Wasser abgspült, dann auf einem Filter gesammelt mit siedendem Wasser gewaschen, darauf das Filter noch feucht mit Inhalt in einen vorher gewogenen Platintiegel gebracht und dieser etwas schräg in die Gasflamme gelegt. Man lehnt den Deckel daran und erhitzt nun erst da, wo der Deckel an den Rand des offenen Tiegels lehnt, dann den Boden des Tiegels, endlich den ganzen vom Niederschlag eingenommenen Theil des offenen Tiegels so lange, zuletzt über dem Gebläse in beginnender Weissgluth, bis eine weisse Filterasche entstanden ist, und wiegt den Tiegel nach dem Erkalten: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels und 2 bis 3 mg für Gewicht der Filterasche = Gewicht

des Aluminiumoxyds,  $\text{AlO}_3$ , von dem 100 Th. = 53.21 Th. Aluminium entsprechen.

Natürlich dürfen bei solcher Fällung von Aluminiumhydroxyd keine die Fällung hindernde organische Substanzen, wie Weinsäure, Zucker u. dgl. zugegen sein. Alle Aluminiumsalze mit in der Hitze flüchtigen Oxyssäuren, sowie Aluminiumsalze organischer Säuren geben schon für sich erhitzt bei mehr oder weniger langem Glühen alles Aluminium als reines Aluminiumoxyd, wenn nur weiter keine feuerbeständige Stoffe, auch kein Ammoniumchlorid zugegen sind, da bei Einwirkung des letzteren auf Aluminiumoxyd in Glühhitze Aluminiumchlorid sich verflüchtigen würde.

Zu prüfen ist das Aluminium des Handels auf Kupfer, Blei: Seine Lösung in Salzsäure darf durch Wasserstoffsulfid nicht gefällt werden; die Gegenwart von Kupfer verräth sich ausserdem an einer blauen Färbung der mit Ammoniak im Ueberschuss vermischten, über ausgeschiedenem weissen Aluminiumhydroxyd stehenden salzsauren Lösung des Aluminiums, die Gegenwart von Blei speciell an der Fällung von weissem Bleisulfat aus der heissen salzsauren Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure und etwa  $\frac{1}{5}$  Vol. der Mischung Weingeist; auf Eisen: Die salzsaure Lösung würde bei seiner Anwesenheit mit Kaliumferricyanid sogleich Turnbull's Blau ausscheiden; auf Silicium, das ihm theils mechanisch beigemengt, theils mit ihm chemisch verbunden sein kann: Beim Lösen des Aluminiums in Salzsäure würde ersteres ungelöst bleiben, letzteres theilweis als Siliciumwasserstoff entweichen, theilweis als Kieselsäure gelöst werden, und diese letztere ungelöst zurückbleiben, wenn die Lösung zur staubigen Trockne im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure übergossen würde.

Die ausgedehnte Anwendung, welche man sich vom Aluminium bald nach seiner Darstellung im Grossen wegen seiner vortrefflichen Eigenschaften, namentlich seiner Leichtigkeit, seines Glanzes, Klanges, seiner Beständigkeit an der Luft, versprach, hat es nicht gefunden, weil seine Darstellung noch immer zu theuer kommt. Sie beschränkt sich auf Verwendungen, wo seine Leichtigkeit von Vortheil ist, zur Anfertigung von physikalischen und chirurgischen Instrumenten, von kleineren Gewichten für chemische Wagen u. dgl. Die grösste Menge des Aluminiums wird wohl zur Anfertigung von Legirungen verbraucht; es vereinigt sich nämlich mit den meisten Metallen zu Legirungen, aber nur diejenigen mit Kupfer und Silber finden Verwendung: Aluminiumbronze wird durch Zusammenschmelzen von ganz reinem Kupfer mit verschiedenen Mengen Aluminium erhalten, durch mehrmaliges Umschmelzen wesentlich verbessert; bei 10 Proc. Aluminium ist sie goldgelb, bei 5 Proc. goldroth, sie vereinigt grosse Härte mit grosser Zähigkeit, lässt sich in Rothgluth schmieden, wie Stahl bearbeiten, oxydirt sich beim Schmelzen nicht wie Zinnbronze und giebt einen sehr reinen Guss. Sie wird zu Zapfenlagern für Drehscheiben, Sägemaschinen, als Unterlage für Lochmaschinen vortheilhaft gebraucht, wird vergoldet im Kunstgewerbe zu Schmuck-sachen, Ornamenten, Kirchengeräthen verwendet, es sind auch

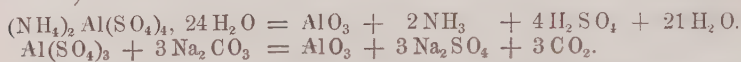
Flintenläufe und gezogene Kanonenrohre daraus gegossen, welche sich in jeder Beziehung bewährt haben, aber zur Zeit noch zu theuer sind, um angewandt werden zu können. Mit 4 Proc. Silber legirtes Aluminium wird seiner Leichtigkeit wegen zu Wagebalken für feine chemische Wagen, seiner Elasticität wegen zu Uhrfedern verwendet.

Verbindungen des Aluminiums. Die Oxydirbarkeit des Metalls in der Luft, selbst im Sauerstoff, ist sehr gering, beim Erhitzen im Sauerstoffgase oxydirt es sich nur oberflächlich, nur als sehr feiner Draht oder in Blattform verbrennt es beim Glühen in Sauerstoff, als Draht namentlich, wenn man ihn um ein Kohlenstückchen wickelt und dieses glühet, wobei durch dessen Verbrennung die nöthige Temperatur erzeugt wird. Leichter verbindet es sich fein vertheilt mit Chlor, mit Brom unter Feuererscheinung, beim Erhitzen mit Jod in zugeschmolzenen Röhren, bei hoher Temperatur verbindet es sich auch direct mit Schwefel, Phosphor (auch nicht unter Druck mit Phosphor nach Emmerling) und Arsen. Es löst sich leicht in Salzsäure als Chlorid, weniger leicht in Schwefelsäure, in verdünnter unter Entwicklung von Wasserstoff, in heisser concentrirter unter Entwicklung von Schwefeldioxyd als Sulfat; dagegen ist es in verdünnter oder concentrirter Salpetersäure unlöslich; organische Säuren lösen es wenig, aber lebhaft bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Chlorids, wie Kochsalz. Endlich löst es sich auch leicht in wässrigen Alkalihydroxydlösungen unter Wasserstoffentwicklung zu Alkalialuminaten, z. B. in Kalilauge als Kaliumaluminat ( $\text{Al}_2 + 2\text{KOH} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{AlO}_4, 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$ ), in dem das Aluminiumhydroxyd — 2 Mol. Wasser,  $= \text{Al}(\text{OH})_2\text{O}$ , der starken Alkalibase  $\text{K}_2\text{O}$  gegenüber als Anhydrosäure  $(\text{OH})_2\text{AlO}_2$  erscheint, also  $(\text{OK})_2\text{AlO}_2$ , oder in dem das Aluminiumhydroxyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser für die darin gebliebenen zwei Hydroxylwasserstoffatome zwei Atome Kalium eingetauscht hat, also  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_2, = \text{Al}(\text{OK})_2\text{O}_2$ .

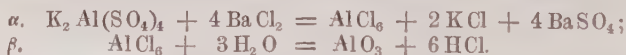
Ausser Legirungen, welche das Aluminium mit den meisten Metallen bildet (S. 276), bildet es mit Quecksilber ein brüchiges, sich leicht an der Luft oxydirendes Amalgam, wenn es mit Kalilauge befeuchtet mit Quecksilber zusammen kommt, oder wenn beide Metalle in einer indifferenten Atmosphäre, z. B. in Kohlenwasserstoffdampf, zusammengeschmolzen werden (Cossa). Nur wenige Aluminiumverbindungen bieten pharmaceutisches Interesse.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor ist je eine Verbindung des Aluminiums bekannt, die sämmtlich entsprechend zusammengesetzt sind wie das für die Aluminiumfabrikation im Grossen dargestellt werdende

Aluminiumchlorid,  $\text{AlCl}_6$ . Ausser durch directe Vereinigung des fein vertheilten Aluminiums mit darüber fort geleitetem Chlorgas ist es durch Einwirkung von Aluminium auf Zinkchlorid in der Hitze zu erhalten ( $3 \text{ZnCl}_2 + \text{Al}_2 = \text{AlCl}_6 + 3 \text{Zn}$ ) (Flavitzky); gewöhnlich aber wird es durch Erhitzen einer Mischung von Thonerde (Aluminiumoxyd) und Kohle in einem trocknen Chlorstrom gewonnen ( $\text{AlO}_3 + 3 \text{C} + 3 \text{Cl}_2 = \text{AlCl}_6 + 3 \text{CO}$ ) [Oersted]. Die Thonerde dazu kann durch Glühen von Ammoniumalaun, oder nach Wöhler durch Glühen von wasserfreiem Aluminiumsulfat mit  $\frac{1}{4}$  Th. calcinirter Soda erhalten werden, sie wird jetzt meistens aus Bauxit dargestellt (S. 271):



Liebig empfahl gleich das Gemisch von Thonerde und Kohle darzustellen, aus der Lösung von 5 Th. eisenfreiem Alaun mit wenig überschüssigem Bariumchlorid die Schwefelsäure zu fällen, zu der vom Bariumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit 1 Th. Zucker oder Stärkmehl zu setzen, das Ganze zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand in einem bedeckten Tiegel zu glühen. Das gelöste Aluminiumchlorid zersetzt sich beim Concentriren der Lösung und Glühen des Rückstandes mit Wasser unter Wasserstoffchloridentwicklung in Oxyd, dies bleibt mit dem gebildeten Kaliumchlorid und der beim Glühen aus Zucker oder Stärkmehl entstehenden Kohle gemengt zurück:



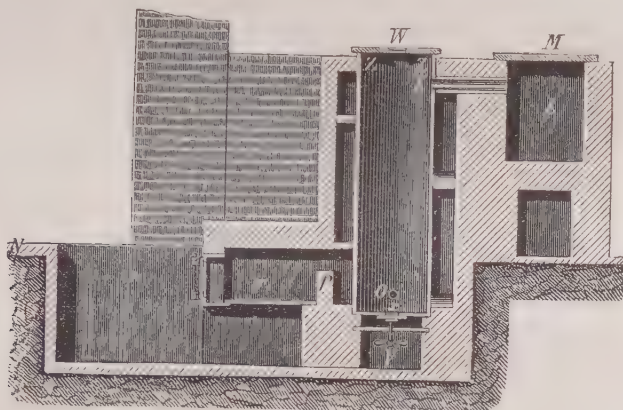
Sehr viel wird zur Gewinnung eines Gemenges von Thonerde und Kohle eine aus Bauxit dargestellte Thonerde mit Steinkohlentheer gemengt, und das Gemenge in bedeckten eisernen Tiegeln geglühet, bis aus der verkohlten Masse keine brennbaren Gase mehr entweichen.

Ein solches Gemenge von Thonerde und Kohle wird noch warm in eine Porcellanröhre gebracht, diese mit einer tubulirten gläsernen Vorlage verbunden, die Röhre zum Glühen erhitzt, dabei trocknes Chlorgas hindurch geleitet, wobei die Dämpfe des entstehenden Aluminiumchlorids in die Vorlage treten und hier sich verdichten. Im Grossen wird die Mischung noch heiss aus den Tiegeln in eine vertical stehende Gasretorte gebracht, Figur 2, welche durch die Feuerung eines Flammofens *F* über die Feuerbrücke *P* weg erhitzt wird. An ihrem unteren Ende hat die Retorte eine quadratische Oeffnung *x*, welche durch eine Platte mittelst der Schraube *V* zu schliessen ist. Ein die Ofenwand



durchdringendes, bei *O* in die Retorte eintretendes Porcellanrohr führt trocknes Chlor bis in die Mitte der Schicht thonerdehaltiger Kohle. Oben ist die Retorte durch eine Platte *Z* geschlossen, in der sich eine Oeffnung *W* befindet; durch diese wurde die thonerdehaltige Kohle in die Retorte geschüttet und wird in dem

Fig. 2.



Maasse nachgeschüttet, als sie aus der Retorte verschwindet, das entstehende Aluminiumchlorid dampfförmig durch das Rohr *Y* in die viereckige, innen mit Fayenceplatten ausgekleidete Verdichtungskammer *L* entweicht. Diese ist mit einem aus Fayenceplatten gefertigten Deckel *M* bedeckt, sie besitzt seitwärts eine Röhre zum Fortführen des etwa nicht verdichteten Aluminiumchlorids in die Esse. Bei gut geleiteter Operation setzt sich aber alles Aluminiumchlorid als feste, dichte Masse an den Deckel der Verdichtungskammer *L* an. Die erschöpfte Masse wird aus der Retorte durch die Oeffnung *x* herausfallen gelassen.

Gewöhnlich ist das so gewonnene Chlorid grüngelb, eisenchloridhaltig; um es rein zu erhalten, muss es noch einmal im Wasserstoffgasstrome über Aluminium sublimirt werden, welches das Eisenchlorid reducirt (Weber).

Aluminiumchlorid ist eine weisse, blättrig-krystallinische Masse, verdampft beim Erhitzen unzersetzt, schmilzt vorher nur, wenn es in grösseren Massen rasch erhitzt wird; sein Dampf condensirt sich bei 180 bis 185° zu farblosen, hexagonalen Tafeln, anscheinend rhomboëdrischen Combinationen. Es raucht an der Luft, nimmt deren Feuchtigkeit auf und zersetzt sich damit unter Wasserstoffchloridentwicklung in Aluminiumoxyd. In Wasser, Weingeist und Aether ist es leicht löslich, es vereinigt sich mit

Wasser explosionsartig unter Bildung weisser Dämpfe (Terreil); seine wässrige Lösung giebt, ebenso wie eine Lösung von Thonerde in Salzsäure, beim Verdunsten Krystalle eines wasserhaltigen Chlorids  $\text{AlCl}_6, 12 \text{H}_2\text{O}$ , das beim Erhitzen nicht wasserfrei wird, sondern sich mit dem Wasser in Aluminiumoxyd und Wasserstoffchlorid zersetzt:



Aluminiumchlorid absorbirt reichlich trocknes Ammoniakgas, wird in ein gelbes Pulver,  $\text{AlCl}_6, 6 \text{NH}_3$  verwandelt. Es verbindet sich leicht mit den Chloriden des Schwefels, Phosphors und vieler Metalle, die letzteren Verbindungen sind der Formel  $\text{AlCl}_6, 2 \text{MCl} = \text{M}_2\text{AlCl}_8$  entsprechend zusammengesetzt, z. B. das Natriumaluminiumchlorid,  $\text{AlCl}_6, 2 \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{AlCl}_8$ , dessen Darstellung zur Gewinnung von Aluminium schon S. 271 erwähnt ist. Es erscheint als farblose, krystallinische Masse, die bei  $185^\circ$  schmilzt, aber erst bei Rothgluth verdampft, aus der Luft langsamer als das Chlorid Feuchtigkeit aufnimmt und sich damit zersetzt.

Mit Schwefeldioxyd vereinigt sich das Aluminiumchlorid zu einer sehr dichten, schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit, welche bei  $-10^\circ$  fest und glasig wird, der Formel  $\text{AlCl}_6, 2 \text{SO}_2$  entsprechend zusammengesetzt ist (Andrianowsky).

Mit Sauerstoff ist Aluminium zu einem Oxyd verbunden bekannt, dem ein Hydroxyd entspricht:



Aluminiumoxyd (Thonerde, Alaunerde),  $\text{AlO}_3$ . Seine Unterscheidung von Kalkerde, mit der die Thonerde lange verwechselt worden ist, s. S. 268. Es kommt als Mineral in der Natur vor, heisst Korund, welcher hexagonal und rhomboëdrisch krystallisirt, sehr hart ist, 3.6 bis 4.18 spec. Gew. besitzt, sich in Säuren nicht auflöst. Verschiedene Arten des Korunds sind bekannt:

a) Rubin und Saphir, geschätzte Edelsteine, bilden durchsichtige, oft abgerundete, lose und eingesprengt in Ceylon vorkommende Krystalle; Rubine sind durch eine geringe Menge einer Chromverbindung roth gefärbt, Saphire wahrscheinlich durch wenig einer Kobaltverbindung blau; gelbe Krystalle heissen orientalische Topase, violette orientalische Amethyste.

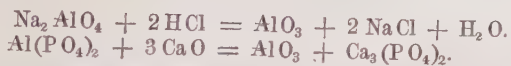
b) Diamantspath, der farblos oder durch Eisenoxyd braun gefärbt, durchscheinend oder undurchsichtig ist, eingewaschen auf Ceylon, in Sibirien, Piemont vorkommt.

c) Smirgel, unreine, 60 bis 80 Proc. Aluminiumoxyd, 8 bis 33 Proc. Eisenoxyd, etwas Kieselsäure und Wasser, zuweilen

auch wenig Chrom enthaltende Varietäten des körnigen Korunds, kommt derb und eingesprengt auf Naxos und in Kleinasien vor.

Reines Aluminiumoxyd ist künstlich zu erhalten beim Verbrennen von Aluminiumfolie in einer Gasflamme, beim Glühen von Aluminiumhydroxyd unter Wasserabgabe ( $\text{Al(OH)}_3 = \text{AlO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ); beim Glühen von Aluminiumsalzen mit in der Hitze flüchtigen Säuren, z. B. von Ammoniumalaun, dem Ammoniumaluminiumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{Al(SO}_4)_4, 24 \text{H}_2\text{O} = \text{AlO}_3 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_3 + 21 \text{H}_2\text{O}$ ); beim Glühen von krystallisirtem wasserhaltigen Aluminiumchlorid neben entweichendem Wasserstoffchloridgas (S. 280).

Aluminiumoxyd ist ein weisses, amorphes Pulver, oder es bildet gummiähnliche, farblose, amorphe Stücke, besitzt nach mässigem Glühen 3.75 spec. Gew., ist dann in concentrirten Säuren und Aetzalkalilösungen löslich, zeigt letztere Eigenschaft nach starkem Glühen nicht mehr, ist dann auch härter geworden bei einem spec. Gew. von 3.9, bleibt aber amorph; nur vor dem Knallgasgebläse schmilzt es zu einer dünnflüssigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und dann alle Eigenschaften des Korunds besitzt (H. Rose). Korund erhielt Debray beim Schmelzen von Aluminiumphosphat mit der 3- bis 4fachen Menge Kalium- oder Natriumsulfat, wobei unter Entweichen von Schwefeltrioxyd sich Kaliumphosphat bildete und Thonerde krystallinisch ausschied ( $\text{Al(PO}_4)_2 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{AlO}_3 + 3 \text{SO}_3 + 2 \text{K}_3\text{PO}_4$ ), ferner als er im Wasserstoffchloridgasstrom Natriumaluminat, oder ein Gemenge von Aluminiumphosphat und Kalk für sich allein glühte:



Auch Rubine sind künstlich dargestellt worden: Gaudin erhielt sie, als er ein mit wenig Kaliumdichromatlösung befeuchtetes Aluminiumhydroxyd nach dem Trocknen vor dem Knallgasgebläse erhitze, Ebelmen, als er ein Gemenge amorpher Thonerde mit Borax und wenig Chromoxyd längere Zeit der Rothgluth aussetzte, wobei gleichzeitig auch Aluminiumborat entstand.

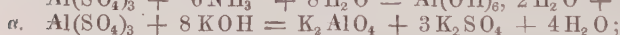
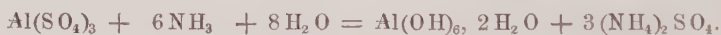
Krystallisirte Thonerde ist in Säuren unlöslich, nur in Lösung zu bringen durch Schmelzen mit Aetzalkali oder Alkalihydrosulfat (S. 275), oder nach Mitscherlich durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren auf 350°. Beim Zusammenschmelzen mit Alkalihydraten entstehen Alkalialuminate, z. B. kann der mit Kaliumhydroxyd dargestellten Schmelze mit Wasser ein Kaliumaluminat entzogen werden, das beim Verdampfen des Auszuges

im Vacuum krystallinisch hinterbleibt, der Formel  $K_2AlO_4, 3H_2O$  entsprechend zusammengesetzt ist, mit vielem Wasser sich in Aluminiumhydroxyd und eine gelöst bleibende kaliumreichere Verbindung zersetzt (Fremy).

Chlor zersetzt Aluminiumoxyd selbst in Glühhitze nicht, mit Kohle gemengt giebt es im Chlorstrom erhitzt Aluminiumchlorid, ebenso entweicht dies beim Erhitzen des Oxyds in Ammoniumchloriddämpfen. In Wasser ist es unlöslich, und nur wenn nicht zu stark geglühet, geht es mit der hinreichenden Menge Wasser befeuchtet in

Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat),  $Al(OH)_3$ , über. Mehrere Hydroxyde des Aluminiums sind seltene Mineralien, hexagonal krystallisirender Hydrargillit,  $Al(OH)_3$ , kommt in Nordamerika (Massachusetts und Pensylvanien), Brasilien, am Ural vor, rhombisch krystallisirender Diaspor,  $Al(OH)_2O_2$ , auch am Ural, in Ungarn und Kleinasien, amorpher, eisenhaltiger Bauxit,  $(AlFe)(OH)_4O$  in Frankreich (S. 271).

Das aus einer Aluminiumsalzlösung durch Ammoniak, auch durch Alkalicarbonat (s. unten) gefällt werdende Aluminiumhydroxyd ist ebenso, wie das aus einer alkalischen Aluminiumoxydlösung, also einer Alkalialuminatlösung, durch Ammoniumchlorid oder Kohlendioxydgas (S. 271) gefällte, wie Hydrargillit zusammengesetzt, enthält sogar, wenn bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, noch 2 Mol. Wasser,  $Al(OH)_3, 2H_2O$ :

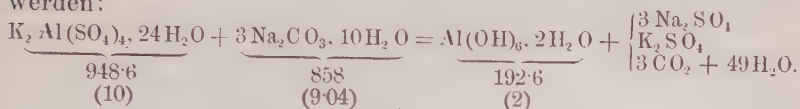


Beim Trocknen in höherer Temperatur verliert das Hydroxyd aber allmählig Wasser, etwas über  $300^\circ$  erhitzt ist es wie Diaspor der Formel  $Al(OH)_2O_2$  entsprechend zusammengesetzt, beim Glühen wird es Oxyd. Je nachdem also gefälltes Hydroxyd bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur getrocknet war, ist es verschieden zusammengesetzt. Das in der Pharm. germ. aufgenommene Hydroxyd heisst dort

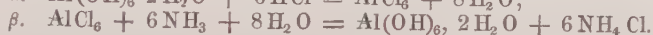
Thonerdehydrat, *Alumina hydrata* (*Argilla pura s. hydrata*), soll in folgender Weise dargestellt werden: Zu einer Lösung von 10 Th. Alaun in 80 Th. heissem Wasser soll unter Umrühren eine solche von 9 Th. reinem Natriumcarbonat in 80 Th. Wasser gegossen, das gefällte Hydroxyd nach dem Absetzen und Abgiessen der Lösung auf einem Filter gesammelt und mit Wasser so lange gewaschen werden, bis das Waschwasser fast schwefelsäurefrei ist, also beim Mischen mit Bariumchloridlösung kaum mehr getrübt wird; endlich soll das Hydroxyd



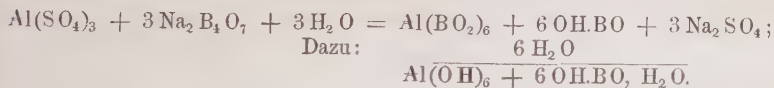
zwischen Papier abgepresst, getrocknet und zu Pulver zerrieben werden:



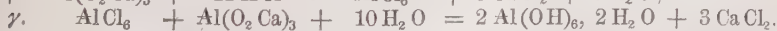
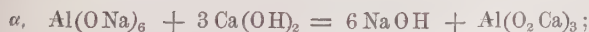
Damit das ausfallende Hydroxyd nicht basisches Aluminiumsulfat enthalte, muss die Mischung beider Salzlösungen heiss sein, auch schwach alkalisch reagiren; allein ganz rein wird es auch dann nicht sein, es wird mehr oder weniger natriumhaltig sein und kann selbst durch langes Auswaschen mit Wasser nicht rein erhalten werden. Um es ganz rein zu gewinnen, muss es nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser noch breiartig in einer Porcellanschale in der nöthigen Menge Salzsäure gelöst werden, dann wird aus der mit dem Doppelten siedendem Wasser verdünnten Lösung mit Ammoniak in geringem Ueberschuss das Hydroxyd von Neuem gefällt, wie vorhin angegeben gewaschen und getrocknet:



Aluminiumhydroxyd fällt aus der Lösung von Aluminiumsulfat auch beim Mischen mit Boraxlösung aus; das erst entstehende Aluminiummetaborat zersetzt sich gleich in Hydroxyd und Borsäure, letztere bleibt gelöst (C. Jehn):



Das in der Industrie gebrauchtwerdende Aluminiumhydroxyd wird fabrikmässig dargestellt, und zwar ziemlich rein aus Kryolith gleichzeitig neben Natriumcarbonat (S. 97), auch aus Bauxit (S. 271). Die aus beiden darzustellende Natriumaluminatlösung wird häufig nicht durch Kohlendioxyd zersetzt, sondern mit Kalkbrei vermischt, das dabei aus Natronlösung niederfallende Calciumaluminat,  $\text{Al}(\text{O}_2\text{Ca})_3$ , abfiltrirt und gut mit Wasser ausgewaschen; ein Theil desselben wird dann in Salzsäure gelöst, und zu dieser Lösung von Aluminium- und Calciumchlorid von Neuem eine berechnete Menge von Calciumaluminat zugesetzt, dass gerade Calciumchlorid gelöst bleibt, Aluminiumhydroxyd niederfällt:



Aluminiumhydroxyd ist je nach der Temperatur, bei der es

getrocknet wurde Hydroxydhydrat, Hydroxyd, oder dieses Hydroxyd,  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , in dem theilweis die Hydroxyle durch Sauerstoff ersetzt sind,  $\text{Al}(\text{OH})_4\text{O}$  oder  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_2$ . Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete ist ein weisses, leichtes, geruch- und geschmackloses, der Zunge anhaftendes Pulver; bei hoher Temperatur getrocknet bildet es harte, oft schmutzig-gelbweisse, hornartige Stücke. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, leicht in verdünnten Säuren zu Aluminiumsalzen, in Alkalilösungen als Aluminat löslich, namentlich wenn es frisch gefällt war. In Wasser lösliche Alkalialuminate giebt es auch beim Zusammenschmelzen mit Aetzkalken oder Alkalicarbonaten in einem Silbertiegel, in letzterem Falle unter Kohlendioxydentwicklung; wird dagegen eine mit Aluminiumhydroxyd gesättigte concentrirte Kalilauge längere Zeit stehen gelassen, so scheidet daraus sich allmählig, nachdem Kohlendioxyd aus der Luft dazu getreten ist und das Kaliumaluminat zersetzte, krystallinisches Aluminiumhydroxyd in Körnern aus, das wenig in Säuren löslich ist.

Zu erkennen sind Aluminiumoxyd und -hydroxyd an ihren physikalischen Eigenschaften, an dem Verhalten ihrer Lösung in Salzsäure gegen die für Aluminiumerkennung wichtigsten Reagentien (S. 274); das Hydroxyd unterscheidet sich vom Oxyd durch die Abgabe von Wasser bei seinem Erhitzen in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen, der beim Glühen des Hydroxyds entstehende Wasserverlust giebt den Anhaltspunkt für die Berechnung, welches Hydroxyd vorliegt:  $\text{Al}(\text{OH})_6$  verliert beim Glühen = 34.48,  $\text{Al}(\text{OH})_4\text{O}$  = 25.97,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_2$  = 14.92 Proc. Wasser.

Zu prüfen sind Aluminiumoxyd und -hydroxyd auf Alkalicarbonate: Das mit ihnen geschüttelte Wasser darf nach sorgfältigem Verreiben der Mischung und dem Filtriren nicht alkalisch reagiren. Oxyd und Hydroxyd müssen ferner ohne eine Gasentwicklung in Essigsäure löslich sein: auf Alkalisalze überhaupt: Sie dürfen einmal an damit geschütteltes Wasser Nichts abgeben; wird zum andern ihre salzsaure Lösung siedend mit Ammoniak im Ueberschuss gemischt, so darf die vom gefällten Aluminiumhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen, ein solcher wäre auf Kalium und Natrium zu prüfen; auf Sulfate, basisches Aluminiumsulfat: Die salzsaure Lösung darf durch Bariumchlorid nicht getrübt werden, Bariumsulfat nicht ausscheiden; auf Calcium- und Magnesiumoxyd: Aus der mit wenig überschüssigem Ammoniak vermischten heissen salzsauren Lösung darf nach dem Filtriren Ammoniumoxalat kein weisses Calciumoxalat fallen, hinterher Natriumphosphat kein weisses Ammoniummagnesiumphosphat ausscheiden; auf Eisen: Die salzsaure Lösung würde bei seiner Anwesenheit auf Zusatz von Kaliumferrocyanür Berlinerblau oder Turnbull's-Blau ausscheiden, die Mischung sich wenigstens blau färben.

Aluminiumoxyd und -hydroxyd finden zur Darstellung vieler Aluminiumsalze Verwendung. Frisch gefällt dient das Hydroxyd zur Klärung von Zuckersaft, Trinkwasser (I. 319), da es feine suspendirte Stoffe auf sich niederschlägt, mit sich niederreisst. Wird es noch feucht zu Farbstofflösungen gesetzt, oder in ihnen nach

Zusatz von Aluminiumsalzen durch Alkalicarbonatlösung oder Ammoniak erzeugt, so verbindet es sich sogleich mit dem Farbstoff, fällt durch diesen gefärbt zu Boden, bildet eine sogenannte Lackfarbe. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Verwendung im Zeugdruck und in der Färberei.

Oxysalze des Aluminiums. Sie entstehen theils beim Lösen des Metalls, Oxyds oder Hydroxyds in den betreffenden Säuren, hinterbleiben beim Verdampfen der Lösung meistens krystallinisch, theils bilden sie sich, sofern sie in Wasser unlöslich sind, beim Mischen einer Aluminiumsalzlösung mit Alkalisalzen der betreffenden Säuren, fallen dann als Niederschlag aus. Pharmaceutisches Interesse bieten nur wenige.

Aluminiumsulfat (Schwefelsaure Thonerde),  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ,  $= \text{O}_6 \text{Al}(\text{S O}_2)_3$ , krystallisirt  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Das wasserhaltige ist zuweilen in der Nähe von Vulkanen, auch auf Alaunschiefern ausgewittert gefunden. Beim Lösen von reinem, frisch gefälltem noch breiförmigem Aluminiumhydroxyd in der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure und Concentriren der schwach sauren Lösung krystallisirt wasserhaltiges Salz allerdings schwierig aus, beim Verdampfen zur Trockne hinterbleibt wasserfreies Salz als feste, weisse Masse:



Für den technischen Verbrauch wird das Sulfat sehr häufig mittelst Schwefelsäure aus der Thonerde dargestellt, welche aus Bauxit und Kryolith erhalten war, oft aber auch durch Zersetzung von möglichst kalk- und eisenfreiem Porcellanthon und Pfeifenthon, Aluminiumsilicaten, mit Schwefelsäure. Diese Silicate werden zunächst geröstet, um daraus Wasser zu entfernen, etwa vorhandenes Eisen in Oxyd umzuwandeln, welches nachher in Schwefelsäure nur schwer löslich ist. Darauf werden sie fein gemahlen, in gemauerten Pfannen oder Bleikesseln mit Schwefelsäure von 1.45 spec. Gew. übergossen, die Mischung unter öfterem Umrühren 24 bis 36 Stunden erwärmt, z. B. gerösteter Kaolin:



Ist die Lösung säurefrei, was daran zu erkennen ist, dass eine Probe derselben mit Natriumthiosulfat gemischt nicht mehr durch ausscheidenden Schwefel unter Schwefeldioxydgasentwicklung getrübt wird (S. 111), so wird sie nach dem Verdünnen mit Wasser und Absetzen der Kieselerde vollständig klar in Bleipfannen verdampft, bis sie etwa 1.5 spec. Gew. hat und eine Probe beim Erkalten erstarrt. Die Masse wird dann in flache Bleikästen ausgegossen, noch ehe sie ganz erkaltet ist in Stücke

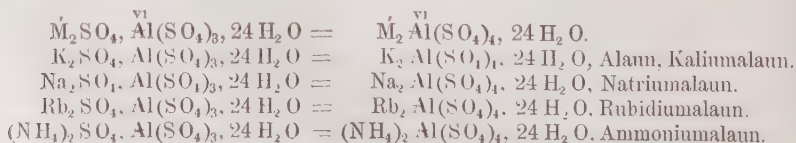
zerschnitten und so als concentrirter Alaun in den Handel gebracht.

Das aus concentrirter, syrupdicker Lösung auskrystallisirte Salz bildet weisse, perlgänzende, geruchlose, süsslich zusammenziehend schmeckende, monokline Blättchen, die luftbeständig sind, sich in 2 Th. kaltem Wasser, kaum in Weingeist lösen; beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, blähet sich auf, hinterlässt endlich wasserfreies Salz. Dies bildet eine weisse, feste, luftbeständige, harte Masse, die nur langsam sich in Wasser löst, bei Rothgluth, allerdings erst nach längerer Zeit, unter Abgabe von Schwefeltrioxyd in Aluminiumoxyd umgewandelt wird  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 = \text{AlO}_3 + 3 \text{SO}_3$ .

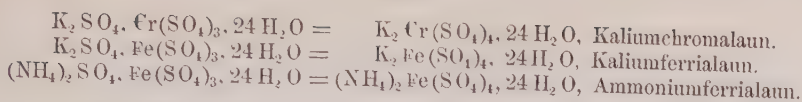
Wird Aluminiumsulfatlösung mit einer zur vollständigen Fällung des Hydroxyds nicht genügenden Menge Ammoniak gemischt, so scheidet sich ein basisches Aluminiumsulfat,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2\text{O}_2, 9 \text{H}_2\text{O}$  aus, das wie das Mineral Aluminit (S. 269) zusammengesetzt ist; ein anderes basisches Salz entsteht beim Sieden einer concentrirten Sulfatlösung mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd, und scheidet sich nach sehr langem Stehen der Lösung allmählig krystallinisch aus.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle, auch des Ammoniums, des Silbers und Thalliums bildet das Aluminiumsulfat Doppelsalze, von denen das Kaliumdoppelsalz schon in den ältesten Zeiten als Alaun bekannt war. Dieser Name ist später auf alle diese Doppelsalze übertragen, auch auf solche, in denen das Aluminium durch Eisen und Chrom ersetzt ist.

Alaune. Sie sind Verbindungen von Sulfaten eines sechswerthigen und eines einwerthigen Metalls, oder Sulfate, in denen ein sechswerthiges Metalldoppelatom und zwei einwerthige Metallatome für 8 Wasserstoffatome in 4 Mol. Schwefelsäure eingetreten sind; sie krystallisiren sämmtlich mit 24 Mol. Wasser. Die am längsten bekannte derartige Verbindung ist das Kaliumaluminiumsulfat; es hiess speciell Alaun und wird auch im Allgemeinen noch immer gemeint, wenn von Alaun schlichtweg die Rede ist. Die übrigen ihm gleich constituirten Salze heissen Alaune, wenn ihr sechswerthiges Doppelatom Aluminium ist, aber es wird der Name des einwerthigen Metallatoms hinzugefügt; ist aber für das Aluminium auch ein anderes Metall eingetreten, so wird auch dieses mit genannt, z. B.:







Alle diese Alaune krystallisiren in Octaëdern, sind unter sich isomorph, lösen sich mehr oder weniger leicht in Wasser, entstehen, wenn beide Sulfate zusammen in Wasser gelöst werden und die Lösung zur Krystallisation verdampft wird, oder scheiden sich beim Vermischen beider genügend concentrirten Lösungen als Krystallmehl aus. Von ihnen werden Kaliumalaun und Ammoniumferrialaun in der Medicin gebraucht, ersterer, und noch mehr jetzt Ammoniumalaun, in grosser Menge in der Industrie und Technik, die beiden ersteren sind in der Pharm. germ. aufgenommen.

Kaliumalaun,  $\text{K}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_4, 24\text{H}_2\text{O}$ . Findet sich zuweilen in vulkanischen Gegenden auf Alaunfels und Alaunschiefer ausgewittert. So kam er schon in den ältesten Zeiten auf den liparischen Inseln vor, wurde bereits 580 v. Chr. von dort den phöniciſchen Färbereien in Panormos (Palermo) zugeführt. Im 9. Jahrhundert n. Chr. wurde er bei Urfa, einer Stadt in Mesopotamien, oder Orfa, dem alten Edessa, arab. Roccha, aus Aluminit dargestellt nach Italien als Alumen de rocca geliefert, und bis in das vorige Jahrhundert in Europa Alumen rocchae, in Frankreich Alun de roche genannt. Im 12. Jahrhundert wurde auch auf Ischia und an mehreren Orten der vulkanischen Umgebung Neapels Alaun dargestellt; im 13. Jahrhundert erwarben Genueser die grossen Alaunwerke von Fokia, dem alten Phokaia nördlich von Smyrna, wo Alaunfels auf Alaun verarbeitet wurde. Seit 1462 wurde in Tolfa unweit Civitavecchia der noch jetzt wegen seiner Reinheit berühmte römische Alaun gewonnen. Ohne das Salz selbst, sowie den Process seiner Bildung zu kennen, errichtete man in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts Alaunsiedereien in Böhmen, Thüringen, bei Plauen und Lüneburg, die Alaunschiefer in der Umgebung von Lüttich wurden 1580 auf Alaun verarbeitet.

Allmählig lernte man seine Bildung verstehen. Nachdem schon Agricola und Libavius im 15. Jahrhundert erkannt hatten, dass aus den wässrigen Auszügen von verwittertem oder geröstetem Alaunschiefer nur nach Zusatz von gefaultem Harn, welcher Ammoniumcarbonat enthält, Alaun (Ammoniumalaun) krystallisire, hatte Marggraf 1774 gezeigt, dass eine Lösung von Thonerde in Schwefelsäure erst nach Zusatz von Potasche Alaun (Kaliumalaun) bilde. Chaptal und Vauquelin bewiesen 1797, dass das Kali für die Alaunbildung wesentlich sei; letzterer fand aber auch, dass es durch Ammoniak ersetzt werden

könne, und dass, wenn man aus thonerdehaltigen Mineralien mit Schwefelsäure direct Alaun erhalte, dies ein Beweis für ihren Kaligehalt sei. Die Pharm. germ. nennt den Kaliumalaun einfach

Alaun, Alumen. Noch jetzt wird in der vulkanischen Umgebung Neapels, stellenweis auch auf Sicilien, der durch Einwirkung von schwefliger Säure und dem Sauerstoff der Luft auf Trachyt und Lava entstandene, zum Theil ausgewitterte Alaun gewonnen, zu dem Zweck das Gestein zerkleinert in bleiernen Kesseln mit Wasser ausgelaugt, welche unter leichter Bedachung in dem hier etwa 40° warmen Boden eingegraben sind. Die nach dem Absetzen klaren Auszüge werden zur Krystallisation verdampft, der auskrystallisirte Alaun durch Umkrystallisiren sehr rein erhalten.

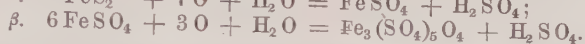
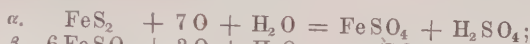
Bei Tolfa und Alumiera in der Nähe von Civitavecchia, bei Montioni im Herzogthum Piombino, an einigen Orten in Ungarn, auf einigen Inseln des griechischen Archipels wird Alaun aus daselbst vorkommendem Alaunfels und Alaunstein (S. 269) gewonnen. Beide sind durch Einwirkung vulkanischer schwefliger Säure in hoher Temperatur auf Trachyt entstanden, der Alaunfels ist der Hauptsache nach ein Gemenge von Alaunstein und Quarz mit Einmengungen von Schwefelkies und Eisenoxyd. Ihre Umwandlung in Alaun beruht darauf, dass man aus ihnen durch mässiges Erhitzen (auf 400 bis 500°) Wasser austreibt, in Wasser unlösliches Aluminiumoxyd und in Wasser löslichen Alaun erhält:



Das Mineral wird mit Brennmaterial geschichtet, in Haufen oder niederen Schachtföfen geröstet, darnach in gemauerten Behältern täglich mehrere Male mit Wasser angefeuchtet, der entstandene Brei nach längerer Zeit in grossen Pfannen mit heissem Wasser ausgelaugt, die nach dem Absetzen geklärte Lauge in kupfernen Pfannen verdampft und in hölzernen Bottichen zur Krystallisation hingestellt. Dabei scheidet sich ein rother, eisenoxydhaltiger Schlamm ab, der auch den Krystallen des sonst sehr reinen, sogenannten römischen Alauns ein röthliches Aussehen giebt, durch Umkrystallisiren aber leicht davon zu trennen ist.

Die bei weitem grösste Menge Alaun wird nach einem schon von Agricola und Libavius im 16. Jahrhundert angegebenen Verfahren am Harz, in Thüringen, Sachsen u. a. O. aus Alaunschiefer und Alaunerde dargestellt. Ersterer ist fein vertheilter Thonschiefer mit Schwefelkies und Bitumen, kommt namentlich in der Silur- und Devon-Formation vor, letz-

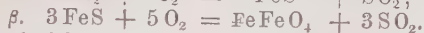
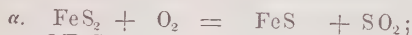
tere ist ähnlich zusammengesetzt, aber erdig, lagert oft mit Braunkohle zusammen. Beiden fehlt das Kaliumsulfat, welches dem aus ihnen darzustellenden Aluminiumsulfat zugesetzt werden muss. Um die Bildung des letzteren zu veranlassen, lässt man die Erze entweder verwittern, oder man röstet sie, lässt auch öfter, namentlich bei sehr dichten Schiefern, dem Rösten das Verwittern vorhergehen. Beim Verwittern der Erze an der Luft in wenig hohen, aber umfangreichen Haufen geht der Schwefelkies durch Oxydation in Eisenoxydsulfat, basisches Eisenoxydsulfat und Schwefelsäure über:



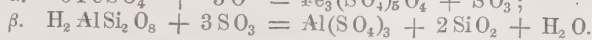
Die Schwefelsäure wirkt gleich auf den Thon zersetzend, bildet damit unter Abscheidung von Kieselsäure Aluminiumsulfat:



Auch das basische Eisenoxydsulfat wirkt weiter auf den Thon, es wird noch basischer, während Aluminiumsulfat entsteht. Nach dem Verwittern, was 1 bis 2 Jahre dauern kann, werden die Erze in Haufen gebracht und diese angezündet, wenn ihr Bitumengehalt gross genug dazu ist; ist das nicht der Fall, so werden sie vorher mit Brennmaterial geschichtet. Hierbei zerlegt sich der Schwefelkies in Eisensulfür und Schwefel, letzterer verbrennt zu Schwefeldioxyd, das leicht oxydirbare Eisensulfür giebt weiter Eisenoxyduloxyd und Schwefeldioxyd; sämmtliches Schwefeldioxyd aber wirkt auf den Thon und bildet aus ihm unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft Aluminiumsulfat:

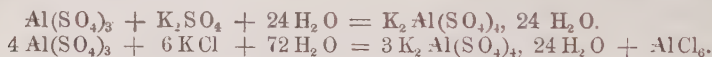


Auch das beim Verwittern des Alaunschiefers aus seinem Schwefelkies zuerst entstehende Eisenoxydsulfat (s. oben) wird noch zum Theil beim Rösten bei Sauerstoffzutritt in in Wasser unlösliches basisches Eisenoxydsulfat und Schwefeltrioxyd übergehen, letzteres eine neue Menge Thon zersetzen und aus ihm Aluminiumsulfat bilden:



Nachdem die gerösteten Erze längere Zeit an der Luft gelegen haben, werden sie auf den Halden, in der Regel aber in gemauerten, terrassenförmig neben einander stehenden Cysternen mit Wasser ausgelaut, die Lauge wird nach Klärung in flachen Pfannen durch Verdampfen concentrirt. Diese Rohlauge ent-

hält neben Aluminiumsulfat auch Eisenoxydul- und Eisenoxydsulfat in wechselnden Mengen, die beide entfernt werden müssen. Das geschieht entweder, indem man die Laugen längere Zeit in Cysternen an der Luft stehen lässt, um beide Salze durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in basisches Oxydsulfat zu verwandeln, das sich beim Stehen und dem nachfolgenden Verdampfen der Lauge als rothbrauner Schlamm, Vitriolschmand, abscheidet, oder nach Seger, indem man in der Lauge Eisen liegen lässt, dadurch das Eisenoxydsulfat zu Eisenoxydulsulfat reducirt ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe} = 3\text{FeSO}_4$ ), und dies, bei seiner schwereren Löslichkeit und grösseren Krystallisationsfähigkeit dem Aluminiumsulfat gegenüber, von letzterem durch Auskrystallisiren möglichst trennt. Die Lauge wird in eisernen oder bleiernen Pfannen bis etwa zu 1.36 spec. Gew. verdampft, so dass sie schon einen Theil ihres Eisenoxydulsulfats beim Erkalten auskrystallisiren lässt. Dann wird sie von diesem getrennt mit einem Kaliumsalz, gewöhnlich mit Stassfurter Kaliumsulfat (S. 48) oder Kaliumchlorid (S. 13), oder beiden zusammen vermischt, wobei unter starkem Umrühren der Alaun als Krystallmehl ausfällt:



Das ausgeschiedene Alaunmehl ist eisenfrei, trotzdem die Lauge stets noch Eisenoxydulsulfat enthält; denn dies ist nicht mit Alaun isomorph wie das Eisenoxydsulfat, bei dessen Gegenwart in der Lauge auch das Alaunmehl eisenhaltig sein würde.

Das so gewonnene Alaunmehl wird gesammelt, von der Lauge getrennt, mit nicht zu viel Wasser abgewaschen, in Centrifugalmaschinen ausgeschleudert und direct verbraucht. Oder es wird noch raffinirt, zu diesem Zweck in kupfernen oder bleiernen Gefässen in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung zur Krystallisation in Holzgefässen stehen gelassen. Zweckmässig leitet man Wasserdampf zu dem in einem mit Blei ausgefütterten Holzgefäss befindlichen Alaunmehl, oder zu dem in einen bedeckten gusseisernen Trichter befindlichen Rohalaun, unter dem sich ein Sammelgefäss für die entstehende Lösung befindet. Die concentrirten Lösungen kommen in sogenannte Schüttelkästen, in denen sie unter steter Bewegung erkalten und Alaunmehl ausscheiden, das wenn nöthig nochmal raffinirt wird, bis es rein ist. Die hierbei abfallenden Mutterlaugen aber werden zum ersten Waschen der Rohalaune und zur Lösung der Kaliumsalze für die Sulfatlösung gebraucht.

Das reine Alaunmehl wird endlich auf Trockenböden, sogenannten Bühnen, oder auf in Rahmen eingespannter Lein-



wand bei gewöhnlicher Temperatur ausgetrocknet. Durch Umkrystallisiren desselben aus heissem Wasser bei ruhigem Stehen der Lösung beim Erkalten wird krystallisirter Alaun in grossen Krystallklumpen, oder wenn in die Lösung Holzstäbchen gesteckt waren, in um diese herumgebildeten Krystallsäulen erhalten und nach dem Trocknen an der Luft in den Handel gebracht.

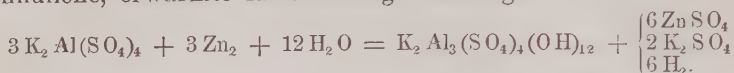
Das für die Alaunfabrikation nöthige Aluminiumsulfat wird auch durch Zersetzung von kalk- und eisenfreiem Thon mittelst Schwefelsäure gewonnen (S. 285), ebenso durch Lösen eines Aluminiumhydroxydes in Schwefelsäure, welches aus Kryolith (S. 97 u. 139) oder Bauxit (S. 271) gewonnen wird.

Krystallisirter Alaun bildet klumpig aneinander gereihete, wasserhelle, farblose, durchsichtige Octaëder oder Bruchstücke derselben, welche oft Flächen von Würfeln zeigen, 1·924 spec. Gew. besitzen, geruchlos sind, süsslich zusammenziehend schmecken, an der Luft oberflächlich matt und weiss werden, was jedoch nicht durch Wasserverlust, sondern durch Bildung eines basischen Sulfats durch die Einwirkung von Ammoniak bedingt sein soll. Er löst sich in Wasser, nicht in Weingeist und Aether, reichlich in wasserfreiem Glycerin. Nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser von krystallisirtem Alaun

| bei 0° | 10° | 20°  | 30° | 40°  | 50°  | 60°  | 70°  | 80°   | 90°   | 100°      |
|--------|-----|------|-----|------|------|------|------|-------|-------|-----------|
| 3·9    | 9·5 | 15·1 | 22  | 30·9 | 44·1 | 66·6 | 90·7 | 134·5 | 209·3 | 357·5 Th. |

Wässrige Alaunlösung reagirt sauer, enthält beim Sieden wahrscheinlich Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat gesondert gelöst. Setzt man zu einer wässrigen Alaunlösung so viel Alkali, Ammoniak oder Alkalicarbonat, dass der anfangs entstehende Niederschlag noch eben wieder gelöst wird, so reagirt die Lösung neutral; sie gilt als Lösung von neutralem Alaun, und wird in der Färberei viel benutzt, weil sie leicht Thonerde an die Zeuge abgibt, vor Allem, weil sie eisenfrei ist, denn das zugesetzte Alkali würde im Alaun etwa vorkommendes Eisensulfat zuerst zersetzen, Eisenhydroxydul und Eisenhydroxyd aus der Lösung fällen. Allein eigentlich enthält die Lösung basischen Alaun, denn das zugesetzte Alkali hat sich mit einem Theil des Aluminiumsulfats zu Alkalisulfat und Aluminiumhydroxyd umgesetzt, letzteres mit einem Theil des unzersetzt gebliebenen Alauns basischen Alaun gebildet. Lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so bilden sich darin Krystallkrusten von Kaliumsulfat,  $K_2SO_4$ , und basischem Aluminiumsulfat,  $Al_2(SO_4)_3(OH)_6$ ; wird sie über

40° erhitzt, so geht gewöhnlicher Alaun in Lösung, basischer Alaun scheidet sich aus, der entsprechend der Formel  $K_2Al_3(SO_4)_4(OH)_{12}$  wie Alaunstein von Tolfa zusammengesetzt ist, nach Flückiger auch neben Zinksulfat unter Wasserstoffentwicklung entsteht, wenn man in eine, in einer Platinschale befindliche, erwärmte Alaunlösung Zink legt:



Wird endlich eine bei 40° gesättigte, wässrige Alaunlösung, welche mit wenig Alkali versetzt ist, also etwas basischen Alaun enthält, erkalten gelassen, so krystallisirt daraus gewöhnlicher Alaun, aber in würfelförmigen Krystallen, sogenannter cubischer Alaun, der öfter in dem aus Alaunstein dargestellten römischen Alaun vorkommt; doch darf solche Lösung nicht über 40° erhitzt werden, denn dann krystallisirt wieder gewöhnlicher octaëdrischer Alaun aus.

Krystallisirter Alaun verliert neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke stehend, oder beim Erwärmen bis 61°, allmählig 18 Mol. seines Krystallwassers, bei raschem Erhitzen schmilzt er in seinem Krystallwasser bei 92° und verliert es zwischen 100—185° ganz unter starkem Aufblähen; in sehr hoher Temperatur entweicht Schwefeltrioxyd, es bleiben Kaliumsulfat und Aluminiumoxyd zurück. Ein ganz, oder fast wasserfreier Kaliumalaun ist in der Pharm. germ. aufgenommen und bezeichnet als

Gebrannter Alaun, Alumen ustum. Man kann wallnussgrosse Alaunstücke direct zwischen glühende Holzkohlen werfen, sie schmelzen, werden zähflüssig, blähen sich unter Wasserabgabe sehr stark auf, müssen darnach gleich herausgenommen werden, damit sie nicht zu stark erhitzt werden und dabei leicht Schwefeltrioxyd verlieren, hinterher dann sich nicht klar in Wasser lösen. Daher ist es besser zur Gewinnung eines klar in Wasser sich lösenden gebrannten Alauns den bereits einige Zeit im Trockenschrank auf etwa 80° erwärmten Alaun in einer blanken, eisernen oder irdenen Schale unter Umrühren über Kohlenfeuer kurze Zeit zu erhitzen, bis er sich nicht mehr aufblähet, ist er ganz entwässert, so sind 54.4 Procent zurückgeblieben.

Weisse, leichte, poröse, leicht zerbröckliche Masse, die sich nur langsam, aber doch vollständig in etwa 20 Th. warmem Wasser löst und eine sauer reagirende Lösung giebt.

Zu erkennen ist der Alaun an seiner Krystallform, seinem eigenthümlichen zusammenziehenden Geschmack, seinem starken Aufblähen beim Erhitzen in der Löthrohrflamme auf der Kohle. Kalium und Aluminium sind

darin nachzuweisen wie S. 10 und 274 angegeben ist; er giebt wie alle Sulfate die Reactionen der Schwefelsäure (I. 407).

Zur quantitativen Bestimmung der Bestandtheile des Alauns wird die wässrige Lösung einer genau gewogenen Menge desselben (etwa 1 bis 1·5 g) in einem Becherglase siedend heiss mit überschüssiger, siedender Bariumchloridlösung gemischt, das ausgeschiedene Bariumsulfat nach dem Absetzen durch mehrmaliges Decantiren mit siedendem Wasser abgespült, darauf auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, die Menge des Bariumsulfats nach dem Glühen im Porcellantiegel, wie Bd. I. 407 angegeben ist, bestimmt und auf die entsprechende Menge Schwefeltrioxyd berechnet: 100 Th. Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , = 34·33 Th. Schwefeltrioxyd,  $\text{SO}_3$ .

Aus dem Filtrat vom Bariumsulfat, gemischt mit dem bei seinem Auswaschen erhaltenen Waschwasser, wird nunmehr durch überschüssiges Ammoniak und Ammoniumcarbonat das Aluminium als Hydroxyd, zugleich das überschüssig zugesetzte Bariumchlorid als Bariumcarbonat gefällt, nach dem Erwärmen der Mischung der Niederschlag abfiltrirt; er wird mit Wasser abgewaschen, das Filtrat mit dem Waschwasser vereinigt in einer Porcellanschale erhitzt zur Trockne verdampft, der Salzurückstand (Kaliumchlorid, Ammoniumcarbonat und -chlorid) bis zum Beginn der Verdampfung des letzteren erhitzt. Darauf wird der Rückstand aus der Schale in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht und darin schwach geglühet, wobei alle Ammoniumsalze entweichen, Kaliumchlorid hinterbleibt: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Kaliumchlorids,  $\text{KCl}$ , von dem 100 Th. = 63·08 Th. Kaliumoxyd,  $\text{K}_2\text{O}$ , entsprechen.

Der erhaltene abfiltrirte Niederschlag von Aluminiumhydroxyd und Bariumcarbonat wird nunmehr mit Filter in einem Glaskolben mit Salzsäure übergossen, die entstehende filtrirte Lösung siedend heiss mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt, das dabei niederfallende Bariumsulfat abfiltrirt, aus dem Filtrat durch überschüssiges Ammoniumcarbonat das Aluminium als Hydroxyd gefällt. Es wird abfiltrirt, sorgfältig mit heissem Wasser abgewaschen, getrocknet, vom Filter in einen gewogenen Platintiegel abgerieben, hier geglühet, dann das Filter mit einem Platindraht umwickelt über dem Tiegel verbrannt, die Asche in den Tiegel gebracht, das entstandene Aluminiumoxyd nochmals geglühet, der Tiegel nach dem Erkalten gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels und 2 bis 3 mg für Filterasche = Gewicht des Aluminiumoxyds,  $\text{AlO}_3$ .

Endlich wird das Krystallwasser des Alauns bestimmt, dazu eine gewogene Menge desselben im zerriebenen Zustande in einem gewogenen Porcellantiegel im Luftbade langsam auf 200° erhitzt, bei dieser Temperatur etwa eine Stunde erhalten, endlich der Tiegel mit Inhalt über einer Gasflamme bis zum schwachen Glühen erhitzt und darauf nach dem Erkalten gewogen: Gewicht des Tiegels mit Alaun — Gewicht des Tiegels mit erhitztem Alaun = Gewicht des entwichenen Wassers.

Die Gewichtsmengen sämtlicher erhaltenen Verbindungen werden für Bestandtheile des Alauns procentisch verrechnet: Haben z. B. 1·23 g Alaun 1·203 g  $\text{BaSO}_4$  gegeben, welche 0·413 g  $\text{SO}_3$  entsprechen, so enthält der Alaun 33·57 Proc.  $\text{SO}_3$ , nach der Gleichung  $1·23 : 100 = 0·413 : 33·57$ . Hat dieselbe Menge Alaun 0·193 g  $\text{KCl}$  gegeben, welche 0·1217 g  $\text{K}_2\text{O}$  entsprechen, so enthält der Alaun 9·89 Proc.  $\text{K}_2\text{O}$ , nach der Gleichung  $1·23 : 100 = 0·1217 : 9·89$ . Hat dieselbe Menge Alaun 0·1335 g  $\text{AlO}_3$  gegeben, so enthält der Alaun 10·85 Proc.  $\text{AlO}_3$  nach der Gleichung  $1·23 : 100 = 0·1335 : 10·85$ . Haben endlich 2 g Alaun beim Austrocknen und schwachen Glühen 0·909 g an Gewicht verloren, also ebenso viel Wasser abgegeben, so enthält der Alaun 45·45 Proc. Wasser nach der Gleichung  $2 : 100 = 0·909 : 45·45$ .

Die gefundenen Procente der einzelnen Verbindungen stimmen ziemlich mit den berechneten Procenten derselben im Alaun überein:

|  | Mol. Gewicht:   | Berechnet<br>in Procenten: | Gefunden<br>in Procenten: |
|--|-----------------|----------------------------|---------------------------|
| $(\text{SO}_3)_4$ . . . . .                                | 320.0 . . . . . | 33.73 . . . . .            | 33.57                     |
| $\text{K}_2\text{O}$ . . . . .                             | 94.0 . . . . .  | 9.91 . . . . .             | 9.89                      |
| $\text{AlO}_3$ . . . . .                                   | 102.6 . . . . . | 10.82 . . . . .            | 10.85                     |
| $24\text{H}_2\text{O}$ . . . . .                           | 432.0 . . . . . | 45.54 . . . . .            | 45.45                     |
| $\text{K}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_4, 24\text{H}_2\text{O}$ | 948.6           | 100.00                     | 99.76                     |

Obleich die Resultate der Bestimmung nicht ganz richtig ausgefallen sind, etwas zu viel Aluminiumoxyd, etwas zu wenig Schwefeltrioxyd. Kaliumoxyd und Wasser gefunden ist, so ist doch darnach die Zusammensetzung des Alauns richtig zu ermitteln. Werden die Procente der einzelnen Verbindungen durch das Molekulargewicht derselben dividirt, so stehen die Producte, von denen das kleinste = 1 gesetzt wird und die übrigen durch das kleinste dividirt werden, in dem Verhältniss, in welchem die Verbindungen im Alaun verbunden vorkommen, also:

|                                | Procente: | Mol. Gew.: |         | Moleküle: |
|--------------------------------|-----------|------------|---------|-----------|
| $\text{SO}_3$ . . . . .        | 33.57     | : 80       | = 0.419 | = 4       |
| $\text{K}_2\text{O}$ . . . . . | 9.89      | : 94       | = 0.105 | = 1       |
| $\text{AlO}_3$ . . . . .       | 10.85     | : 102.6    | = 0.106 | = 1       |
| $\text{H}_2\text{O}$ . . . . . | 45.45     | : 18       | = 2.525 | = 24      |

Es entspricht also nach den Resultaten der Analyse die Zusammensetzung des Alauns der Formel:



Zu prüfen ist der Kaliumalaun auf Ammoniumalaun: Bei seiner Anwesenheit würde er zerrieben und mit Natronlauge übergossen beim Erwärmen Ammoniakgas entwickeln, welches darübergerhaltenes feuchtes, rothes Lackmuspapier bläuen, auch schon durch den Geruch wahrzunehmen sein würde; auf Kaliumchlorid: Die wässrige Lösung darf durch Silbernitrat nicht getrübt werden, kein Silberchlorid ausscheiden; auf Calciumsalze: Von ihnen kann Gyps im Alaun vorkommen. gypshaltiger Alaun aber würde sich nicht ganz klar, unter theilweiser Zurücklassung von Gyps in Wasser lösen, und die mit Ammoniumhydrosulfid vermischte, vom gefällten Aluminiumhydroxyd abfiltrirte Lösung würde beim Mischen mit Ammoniumoxalat etwas weisses Calciumoxalat ausscheiden; auf Eisen: Die Lösung darf durch Kaliumferrocyanür nicht bläulichweiss (Eisenoxydulsalz), nicht blau (Eisenoxydsalz) gefärbt oder gefällt werden, mit Kaliumsulfocyanat nicht roth gefärbt erscheinen (Eisenoxydsalz): auf Blei: Die wässrige Lösung würde bei seiner Gegenwart mit Wasserstoffsulfidgas behandelt schwarzes Bleisulfid ausscheiden.

Anwendung findet der Alaun in der Medicin; er wirkt innerlich genommen adstringirend, äusserlich angewendet blutstillend, beschränkt die Secretion der Schleimhäute, verbindet sich mit Albuminaten, wirkt daher ätzend, namentlich als gebrannter Alaun, der den Geweben auch Wasser entzieht. Er dient zur Darstellung mehrerer Medicamente, Serum aluminatum, Cuprum aluminatum (s. diese), findet die ausgedehnteste Verwendung beim Färben und Zeugdruck, weil eine seiner Basen, die Thonerde, sowie basische Aluminiumsalze selbst, eine grosse Affinität für Farbstoffe besitzen, die Zeugfaser aber grosse



Neigung hat, sich mit ihnen zu vereinigen. Werden daher mit Alaunlösung, namentlich mit einer Lösung von neutralem Alaun getränkte Gewebe mit Farbstofflösungen zusammengebracht, so bilden Farbstoffe und Thonerde resp. basische Aluminiumsalze unlösliche Verbindungen, sogenannte Farblacke, die fest auf der Faser haften. Der Alaun dient hier als Beizmittel; aber er wird weiter gebraucht: In der Weissgerberei, weil er sich mit thierischer Haut und leimgebenden Stoffen zu verbinden, dadurch sie haltbar zu machen vermag, zum Klären von Wasser und gewissen Lösungen, in denen basischer Alaun zu Boden fällt und suspendirte Stoffe mitniederreißt, zum Härten von Gyps, zum Desinfectiren, zu vielen gewerblichen Zwecken. Alaun ist einer der Bestandtheile der Jean Wickersheimer'schen Flüssigkeit, welche zum Conserviren von Leichen, Leichentheilen und Pflanzen gebraucht wird. Sie besteht aus einer Lösung von 100 g Alaun, 25 g Kochsalz, 12 g Salpeter, 60 g Potasche und 10 g Arsentrioxyd in 3 l siedendem Wasser, der nach dem Erkalten und Filtriren noch für je 10 l = 4 l Glycerin und 1 l Methylalkohol zugesetzt ist. Zur Injection einer Kindesleiche sind etwa 1·5 l, für die einer Leiche eines Erwachsenen 5 l erforderlich; kleinere Präparate werden einfach 6 bis 12 Tage in die Flüssigkeit gelegt. Die Muskeln u. s. w. bleiben hinterher auch nach dem Trocknen weich und beweglich.

Ammoniumalaun,  $(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ . Nicht selten enthält der im Handel vorkommende Kaliumalaun mehr oder weniger von diesem Alaun. In der Industrie verwendet man allgemein Alaun seines Aluminiumsulfats wegen. Der Grund, weshalb man statt des Alauns nicht direct Aluminiumsulfat verwendet ist der, dass dies wegen leichter Löslichkeit in Wasser und schwerer Krystallisationsfähigkeit schwieriger rein zu erhalten ist, als jeder schwerer lösliche und leicht krystallisirende Alaun. Da das zweite im Alaun enthaltene Sulfat gar nicht bei seiner Verwendung in Betracht kommt, so ist es gleichgültig, ob es Kalium- oder Ammoniumsulfat ist. Und da letzteres meist billiger aus dem Ammoniak des Gaswassers darzustellen ist als Kaliumsulfat, ausserdem im Ammoniumalaun auch etwas mehr Aluminiumsulfat enthalten ist, als im Kaliumalaun, so wird sehr viel Ammoniumalaun für industrielle Verwendung dargestellt.

Ammoniumalaun scheidet sich beim Mischen einer concentrirten Aluminiumsulfatlösung mit einer Lösung der berechneten Menge Ammoniumsulfat als Alaunmehl aus. Er wird fabrikmässig dargestellt, in England häufig nach P. Spence's Methode: In Haufen gerösteter und zerriebener Thonschiefer wird in grossen, bedeckten Gefässen mit Schwefelsäure von 1·35 spec.

Gew. einige Zeit auf 110° erwärmt, währenddessen Dampf aus einem mit Gaswasser gespeisten Kessel eingeblasen, wobei das aus ihm entweichende Carbonat und Sulfid des Ammoniums in Sulfat verwandelt wird. Aus den nicht verdampfenden Ammoniumsalzen des Gaswassers wird durch Kalkzusatz Ammoniak entwickelt und auch dieses zu dem sauren Gemenge geleitet, dessen wässriger Auszug schliesslich Ammoniumalaun enthält. Dieser wird in Cysternen gesammelt, und nach dem Klären so weit eingedampft, dass er beim Erkalten unter Umrühren Alaunmehl ausscheidet. Dies wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in grossen Krystallen erhalten.

Im Aeusseren gleicht der Ammoniumalaun vollständig dem Kaliumalaun, aber er hat 1.626 spec. Gew., verliert beim Erhitzen und Glühen erst Wasser, dann Ammoniumsulfat und Schwefeltrioxyd, hinterlässt Aluminiumoxyd ( $(\text{NH}_4)_2 \text{Al}(\text{SO}_4)_4, 24 \text{H}_2\text{O} = 24 \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + 3 \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Auch löst er sich in anderen Verhältnissen wie Kaliumalaun in Wasser; nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser

| bei 0° | 10° | 20°  | 30°  | 40°  | 50°  | 60°  | 70° | 80° | 90°   | 100°    |
|--------|-----|------|------|------|------|------|-----|-----|-------|---------|
| 5.2    | 9.1 | 13.6 | 19.3 | 27.3 | 36.5 | 51.5 | 72  | 103 | 187.8 | 422 Th. |

Zum Unterschied von Kaliumalaun entwickelt Ammoniumalaun beim Uebergiessen und Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak.

**Ammoniumferrialaun, s. Eisenpräparate.**

**Aluminiumsilicate.** Von den in der Natur in grosser Menge für sich oder in Doppelsilicaten auftretenden Aluminiumsilicaten (S. 269) sind einige als Edelsteine geschätzt:

1) Topas,  $5 \text{AlSiO}_5, \text{AlSiF}_{10}$ , findet sich in Sachsen, am Ural, in Sibirien, Brasilien im Granit, Gneiss, Glimmerschiefer in farblosen, meist aber weingelben bis dunkelgelben, rhombischen Prismen, ist sehr hart, in der Hitze unschmelzbar, wird von Säuren nicht angegriffen.

2) Beryll,  $\text{Be}_3 \text{AlSi}_6 \text{O}_{18}$ , in durchsichtiger, durch etwas Chromoxyd schön grün gefärbter Varietät Smaragd genannt, findet sich bei Salzburg, in Columbien und Newhampshire in Nordamerika, Sibirien, Scandinavien, bildet gelbliche bis grünliche, hexagonale Prismen, die weniger hart, aber ebenso indifferent gegen Säuren sind wie Topas.

3) Edler Granat, Almandin (I. 672); es werden Kalk- und Eisenthongranaten nach ihrer Zusammensetzung unterschieden,  $\text{Ca}_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{12}$  und  $\text{Fe}_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{12}$ . Sie finden sich am Ural, in Ungarn, Schweden, Mexico, auf Ceylon in Gesteinen eingesprengt, bilden hellgelbe bis dunkelrothe, tesserale Krystalle, häufig

Dodecaëder, schmelzen vor dem Löthrohr, werden langsam von Salzsäure angegriffen.

4) Lasurstein, Lapis lazuli, ist ein schwefelhaltiges Natriumaluminiumsilicat, dessen Constitution nicht sicher bekannt ist. Er kommt meistens in derben, feinkörnigen Aggregaten in Centralasien, Persien, China, in Chile bei Coquimbo vor, lässt selten Dodecaëder erkennen, wird wegen seiner prachtvoll blauen Farbe sehr geschätzt, gern zu Schmucksachen verwendet. Beim Uebergiessen mit Salzsäure wird seine Farbe unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid zerstört. Fein zerrieben gab er früher die schöne blaue, aber sehr theure Farbe, welche Ultramarin genannt wurde, jetzt das Ultramarin künstlich und sehr viel billiger dargestellt.

Ultramarin. Beim Abbruch eines Sodaofens in St. Gobain hatte Tessaërt 1814 eine blaue Masse gefunden, welche Vauquelin für Lasurstein erklärte. Der hohe Preis des natürlichen Ultramarins veranlasste die Anstellung vieler Versuche zu seiner künstlichen Darstellung, nachdem Ch. Gmelin in Tübingen die Bestandtheile des Lasursteins ermittelt hatte; ein dafür von der Société d'encouragement in Paris ausgesetzter Preis wurde 1828 Guimet in Toulouse zuerkannt. Allein kurz vorher hatte Gmelin Ultramarin dargestellt und sein Verfahren veröffentlicht, so dass er als der Entdecker des künstlichen Ultramarins gelten muss. Während es Guimet nach seinem geheim gehaltenen Verfahren in einer von ihm errichteten Fabrik darstellte, wurde Gmelin's Verfahren durch die Bemühungen mehrerer Chemiker geändert und so weit verbessert, dass schon 1834 die erste Ultramarinfabrik in Deutschland von Leverkus zu Wermelkirchen bei Köln errichtet werden konnte, in der nach verbesserter Gmelin'scher Methode gearbeitet wurde. 1838 erfolgte die Gründung einer zweiten Fabrik von Leykauf und Heine in Nürnberg, in der aber nach einem von ersterem angegebenen Verfahren gearbeitet wurde, und bald entstanden weitere Fabriken in Frankreich und Deutschland; die Ultramarinfabrikation hob sich bei der Billigkeit und der dadurch bedingten rasch zunehmenden Verwendung der schönen Farbe, und erreichte bald einen bedeutenden Umfang, schon 1872 wurden allein in Deutschland und Frankreich in 32 Fabriken über 8·5 Millionen Kg Ultramarin im Werth von 9·5 Millionen Mark dargestellt.

Materialien zur Ultramarinbereitung sind möglichst eisenfreier Kaolin oder weisser Thon (S. 269), wasserfreies Natriumsulfat und Natriumcarbonat, Schwefel, Holzkohle oder möglichst aschefreie, backende Steinkohle, zum Theil für diese eine beim

Verbrennen fein vertheilte Kohle gebende Substanz, wie z. B. Harz.

Diese Materialien werden in bestimmten, durch Versuche festgestellten Verhältnissen innig gemischt, in feuerfeste Thontiegel fest eingestampft, die Tiegel gut mit Deckeln verschlossen neben und über einander in aus feuerfesten Steinen gebauete Oefen gestellt und in diesen erhitzt, wobei zu beachten ist, dass der Luftzutritt möglichst beschränkt bleibt, die Temperatur hoch genug und für alle Tiegel gleichmässig ist und eine durch Erfahrung festgestellte Zeit andauert. Die Temperatur, welche man den Tiegeln nach und nach mittheilt, liegt zwischen Rothgluth und anfangender Weissgluth, die Dauer des Brennens währt 7 bis 10 Stunden. Darnach lässt man den Ofen verschlossen erkalten, bringt den zusammengesinterten, grauen bis gelbgrünen Inhalt sämmtlicher Tiegel in Wasser, wäscht ihn in grossen Bottichen mit Wasser aus, lässt ihn noch feucht äusserst fein mahlen, darnach nochmal mit Wasser waschen, endlich trocknen und durchsieben. Nun ist grünes Ultramarin als fertige Handelswaare, oder als Halbfabrikat für die Darstellung von blauem Ultramarin gewonnen.

Seine Umwandlung in blaues, das Blaubrennen, wird in der Regel durch Rösten mit Schwefel bei nicht zu hoher Temperatur unter Luftzutritt erreicht, also durch Rösten des grünen Ultramarins in Schwefeldioxydgas, wobei ein Theil des in ihm enthaltenen Natriumsulfids zu Natriumsulfat oxydirt wird. Nach der deutschen Methode werden dazu kleinere, eiserne, liegende Cylinder benutzt, in welche das grüne Ultramarin mit hinzugeworfenem Schwefel erhitzt wird, während eine durch sie gehende Flügelwelle sich langsam dreht, wodurch der Luftzutritt zur Masse befördert, zugleich die Entfernung des entstehenden Schwefeldioxyds geregelt wird. Nach der französischen Methode werden gemauerte Muffeln angewendet, deren vordere Oeffnung durch eine eiserne Fallthür beliebig geschlossen und geöffnet werden kann. Das in ihnen ausgebreitete grüne Ultramarin wird so weit erhitzt, dass hinzu geworfener Schwefel verbrennt; dann wirft man mehr Schwefel hinzu, verschliesst aber die vordere Oeffnung durch die Fallthür so weit, dass das entstehende Schwefeldioxyd nicht zu rasch entweichen kann. Sobald dann das grüne Ultramarin in der einen oder anderen Weise blau geworden ist, wird das Rösten unterbrochen. Dem erkalteten, in vorgelegte Kästen gebrachten Ultramarin wird mit Wasser das gebildete Natriumsulfat entzogen, hinterher wird es gemahlen, wieder ausgewaschen, endlich getrocknet und gesiebt.

Unbedingt nothwendig ist die Behandlung des grünen Ultra-



marins zu seiner Umwandlung in blaues mit Schwefeldioxyd nicht. Es kann sogar aus dem angegebenen Material gleich blaues erzeugt werden, wenn im Rohbrand genügende Mengen Polysulfide des Natriums enthalten sind, die durch Verbrennung eines Theils ihres Schwefels zuletzt bei Luftzutritt Schwefeldioxyd liefern; es brennt sich grünes Ultramarin auch in einer Sauerstoffatmosphäre allein blau, das Blaubrennen im Schwefeldioxydgas erfolgt aber schneller als im Sauerstoffgas allein.

Der Bildungsprocess des Ultramarins ist bisher nicht zu erklären gewesen, weil die Constitution desselben noch nicht bekannt ist. Man weiss aus allen bisherigen Untersuchungen nur, dass der Bildung des grünen und blauen Ultramarins die Entstehung einer weissen Verbindung vorhergeht, welche Ritter weisses Ultramarin, Knapp Ultramarinmutter nennen, dass diese durch anderweitige Processe durch Grün in Blau übergeht. Die quantitative Zusammensetzung selbst ganz gleichfarbigen Ultramarins ist so verschieden, dass sie nicht durch eine Formel auszudrücken ist, von den aber darnach aufgestellten Ansichten über seine Constitution mögen einige hier hervorgehoben werden:

Im weissen Ultramarin vermuthet Ritter eine Verbindung von Natriumaluminiumsilicat und Natriumsulfid mit wechselnden Mengen Aluminiumsilicat. Blaues Ultramarin besteht nach Gentele aus Aluminiumsilicat und Schwefelnatriumsilicat mit wechselnden Mengen der Silicate von Natrium, Eisen und Calcium, nach Willckens aus Aluminiumsilicat, Natriumthiosulfat und Natriumsulfid, nach Böckmann aus Natriumaluminiumsilicat mit Natriumpolysulfiden, nach Dolfuss und Goppelsröder wahrscheinlich aus Natriumaluminiumsilicat, in dem ein Theil Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. R. Hoffmann unterscheidet zwei Reihen von Ultramarinen, die er als kieselarme und kieselreiche bezeichnet, beide als bestimmte Verbindungen auffasst: In den kieselarmen, weissen Ultramarinen nimmt er ein Natriumaluminiumsilicat,  $\text{Na}_2\text{AlSi}_2\text{O}_8$ , mit Natriumsulfid, in den kieselarmen, blauen mit Natriumtetrasulfid (S. 150) verbunden an, in den kieselreichen, blauen Ultramarinen ein Natriumaluminiumsilicat,  $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ , mit Natriumtetrasulfid; ausserdem aber in allen blauen Ultramarinen Sauerstoffverbindungen des Schwefels, welche ihm durch Wasser nicht entzogen werden können.

Von allen künstlichen Ultramarinen finden blaues und grünes fast ausschliesslich Verwendung, neuerdings ist auch violettes und rothes dargestellt. Sie bilden sich aus blauem, grünem oder weissem durch Einwirkung von Säuren bei erhöhter Temperatur,

oder von Salzen, die bei hoher Temperatur Säure abgeben (R. Hoffmann).

Violettes Ultramarin entsteht, wenn in gewöhnliches Hydroxyl eingeführt wird, wenn z. B. auf grünes oder blaues bei 300° Chlor einwirkt, das entstandene Chlorproduct mit Soda- oder Natriumhydroxydlösung erwärmt und das dabei entstandene Natriumchlorid mit Wasser ausgewaschen wird; oder wenn auf grünes oder blaues bei 160 bis 180° Chlor und Wasserdampf, oder Wasserstoffchlorid, Wasserdampf und Luft, oder wässrige Salpetersäure einwirkt und das Product hinterher mit Wasser gewaschen wird (J. Zeltner).

Roths Ultramarin erhält man beim Einwirken von Salpetersäuredampf auf violettes bei 130 bis 150°; starke Salpetersäure erzeugt rosa, verdünnte ein mehr oder weniger tief roth gefärbtes (J. Zeltner).

Alle künstlich dargestellten Ultramarine werden durch Säuren zersetzt, es scheiden sich gallertartige Kieselsäure und Schwefel aus, Wasserstoffsulfid wird entwickelt, nur rothes Ultramarin entwickelt Schwefeldioxydgas. Von dem natürlichen Ultramarin unterscheiden sich alle künstlich dargestellten Ultramarine dadurch, dass sie auch durch Essigsäure zersetzt werden, ferner dass das kieselsarme sehr leicht, das kieselreiche schwerer von Alaunlösung angegriffen wird.

Viel Anwendung findet künstlich dargestelltes Ultramarin zur Bereitung von Oel- und Wasserfarben, Druckfarben im Zeug- und Tapetendruck, zur Fabrikation von Buntpapier, es wird der Papiermasse, dem Zucker, dem Stärkmehl zur Erzielung eines bläulichweissen Farbtones zugesetzt. Alle Ultramarine zeichnen sich als Farben durch grosse Aechtheit, Beständigkeit gegen Luft, Licht und Seifen aus, auch wenn sie mit Eiweiss auf Geweben befestigt sind.

Mit Schwefel ist eine Verbindung des Aluminiums bekannt, das Aluminiumsulfid,  $\text{AlS}_3$ , welches pharmaceutisches Interesse nicht bietet, aber zur Aluminiumgewinnung anzuwenden empfohlen ist (S. 273). Es bildet sich beim Einwirken von Schwefel auf rothglühendes Metall, sowie beim Erhitzen von Aluminiumoxyd in Kohlenstoffsulfiddampf ( $\text{AlO}_3 + 3 \text{CS}_2 = \text{AlS}_3 + 3 \text{COS}$ ), wobei ein Theil des Kohlenoxysulfids in Kohlenoxyd und Schwefel zerfällt (Curie), erscheint als dunkle Masse, die sich mit Wasser in Aluminiumhydroxyd unter Wasserstoffsulfidentwicklung zersetzt ( $\text{AlS}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{S}$ ), daher auch nicht aus einer Aluminiumsalzlösung durch Ammoniumhydrosulfid ausscheiden kann (I. 380).

## Magnesium. Magnesium.

Mg. 24.

Länger wie dieses zweiwerthige Metall sind Magnesiumverbindungen bekannt, am längsten das durch seinen bitteren Geschmack sich auszeichnende Bittersalz (s. Magnesiumsulfat). *Magnesia alba* hiess eine im Anfange des 18. Jahrhunderts von einem römischen Domherrn geheimnissvoll dargestellte Substanz, welche als Heilmittel Verwendung fand, von Valentinus in Giessen 1707 durch Einkochen von Salpetermutterlaugen, Glühen des Rückstandes und Auslaugen desselben mit Wasser, von Slevogt in Jena 1709 durch Fällung dieser Mutterlauge mit fixem Alkali (Alkalicarbonaten) gewonnen wurde. Beim steten Vorkommen von Calciumsalzen neben Magnesiumsalzen in Salpetermutterlaugen musste das Präparat in erster Weise dargestellt neben *Magnesia* auch Kalkerde in wechselnden Mengen enthalten, bei der Darstellung in zweiter Weise neben Magnesiumcarbonat auch Calciumcarbonat. Lange wurden *Magnesia* und Kalkerde mit einander verwechselt, erst 1755 erkannte Black ihre Verschiedenheit. Er wies nach, dass die bereits von F. Hoffmann mit fixem Alkali aus Bittersalzlösung gefällte *Magnesia alba* eine Verbindung von fixer Luft (Kohlendioxyd) mit einer eigenthümlichen Erde sei, die er *Magnesia* nannte und von Kalkerde deshalb unterschied, weil sie beide im gebrannten, d. h. geglühten Zustande, ebenso wie ihre mit Schwefelsäure darzustellenden Salze, in Wasser verschieden löslich waren. In Deutschland bezeichnete man die *Magnesia* als Bittersalzerde oder Bittererde, und da sie Marggraf 1759 im Talk und Asbest aufgefunden hatte, so schlug Werner dafür den Namen Talkerde vor. Wie alle Erden galt auch sie für unzerlegbar, bis Davy 1808 sie wie die ersteren bei Gegenwart von Quecksilber der Einwirkung der galvanischen Elektricität unterwarf und neben Sauerstoff ein Amalgam gewann, von dem nach dem Abdestilliren des Quecksilbers ein Metall hinterblieb.

Nachdem so die *Magnesia* als ein Oxyd erkannt war, schlug Davy für das daraus abgeschiedene Metall den Namen Magnium vor, da Magnesium oder Manganesium das Metall des Braunsteins genannt wurde; als letzterer Name aber in Mangan abgekürzt war, übertrug man den Namen Magnesium speciell auf das Metall der *Magnesia*. Dies erhielt Bussy im compacten Zustande, als er über fast glühendes Magnesiumchlorid Kaliumdampf leitete; später stellten es St. Claire Deville und Caron aus dem Chlorid auch mit Natrium in grösserer Menge dar,

Bunsen erhielt es 1852 bei der elektrolytischen Zersetzung des schmelzenden Chlorids. Gegenwärtig wird es fabrikmässig von der Magnesium Metal Company in Patricroft bei Manchester und der American Magnesium Company in Boston dargestellt.

Magnesium gehört zu den ziemlich verbreiteten Metallen, es findet sich aber nicht frei, stets in Verbindungen, die jedoch selten nur Magnesiumverbindungen sind, meistens noch andere Metallverbindungen, namentlich die des Calciums, Eisens, auch des Kaliums enthalten. Häufig ist in natürlich vorkommenden Calcium- und Eisenoxydulverbindungen, z. B. den Carbonaten, den Silicaten, namentlich wenn sie mit den entsprechenden Magnesiumverbindungen isomorph sind, ein grösserer oder geringerer Theil der Metalle durch Magnesium ersetzt. Derartige Verbindungen finden sich in den meisten sedimentären oder neptunischen Gesteinen, vorzüglich Magnesiumcarbonat mit Calciumcarbonat in den Grobkalken der Tertiärformation, der Kreide, dem Muschelkalk, den silurischen Kalken, in oft nicht unbedeutenden Lagern als Dolomit. In plutonischen Gesteinen kommt dagegen Magnesium häufiger in Doppelsilicaten vor: Magnesiumreiche Silicate sind z. B. Hornblenden, in denen neben Magnesiumsilicat zugleich Silicate des Eisens (Anthophyllit), des Calciums (Tremolith, Asbest), oder beider Metalle (Strahlstein, Amphib) auftreten; Augite, Glimmer, in denen zugleich Aluminium-, auch Eisensilicate vorkommen, speciell Magnesiumglimmer; Olivin, ein basisches Magnesiumeisensilicat; Serpentin, der oft durch Verwitterung von Olivin, aluminiumfreien Augiten und Hornblenden entsteht; Chlorite, Silicate von Aluminium, Magnesium und Eisen; Turmalin, ein Silicat von Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium und von Alkalimetallen, in dem stets etwas Wasser, Bor und Fluor enthalten sind. Zusammensetzung der genannten Gesteine (s. Bd. I. 671). In kleiner Menge ist Magnesium wohl in den meisten Silicaten, in den Verwitterungsproducten der Gesteine, überhaupt im Boden enthalten. Zu den häufiger vorkommenden Magnesiummineralien gehören: Magnesit,  $\text{MgCO}_3$ , Dolomit und Bitterspath sind Calciummagnesiumcarbonate, Braunspath ist Calciummagnesiumeisencarbonat (S. 218), Granat (I. 672); seltenere Magnesiummineralien sind: Periklas,  $\text{MgO}$  mit 6 bis 8 Proc. Eisenoxydul; Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; Spinell,  $\text{MgAlO}_4$ ; Hydromagnesit,  $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ ; Talk und Speckstein,  $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$ ; Meerschäum,  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8, 4 \text{H}_2\text{O}$ ; Diopsid,  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  und  $\text{CaMg}_2(\text{SiO}_3)_3$ ; Wagnerit,  $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{Fl}$ ; Boracit und Stassfurtit,  $2 \text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15}, \text{MgCl}_2$  (I. 656); Hydroboracit,  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}, 6 \text{H}_2\text{O}$ . Magnesiumsalze kommen in grosser Menge als Doppelsalze im Stassfurter Abraumsalz, auch im Salzlager



von Kalusz vor, Carnallit, Polyhalit, Pikromerit, Kainit sind schon S. 7 angeführt, ihnen schliessen sich Kieserit,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Tachhydrit,  $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$  und Astrakanit (S. 104) an.

Wahrscheinlich sind alle diese letztgenannten, leicht in Wasser löslichen Salze bei der Bildung des Stassfurter und Kaluszer Salzlagern durch Verdunstung von Meerwasser zuletzt über dem schon auskrystallisirten, gypshaltigen Kochsalz ausgeschieden, denn das Meerwasser enthält neben Kochsalz am reichlichsten Magnesiumsalze, nach Forchhammer im Durchschnitt 0·324 Proc. Magnesiumchlorid, 0·219 Proc. Magnesiumsulfat (beide wasserfrei gedacht). Noch reichlicher aber sind Magnesiumsalze in den sogenannten Bitterwässern, im Wasser der Epsomer Quelle in Surrey bei London, in dem der Quelle Hunyadi János bei Ofen sind 2·174 (Molcár), 1·8449 (Fresenius), 1·601 (Knapp), im Püllnaer Bitterwasser 1·212, im Saidschützer 1·096 Proc. Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4$ ), in letzterem ausserdem noch 0·327 Proc. Magnesiumnitrat, im Friedrichshaller Bitterwasser 0·812 Proc. Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ). Im Wasser einiger Binnenseen ist der Magnesiumgehalt sehr bedeutend, in dem des caspischen Meeres fand C. Schmidt 0·308 Proc.  $\text{MgSO}_4$  und 0·061 Proc.  $\text{MgCl}_2$ , in dem des rothen Sees bei Perekop in der Krim sind nach Göbel 18·27, nach Hasshagen 13·21 Proc.  $\text{MgCl}_2$ , in dem des Eltonsees in der Kirgisensteppe nach H. Rose 19·75 Proc.  $\text{MgCl}_2$  und 5·32 Proc.  $\text{MgSO}_4$ , in dem des todten Meeres nach Terreil 15·9 bis 16·3 Proc.  $\text{MgCl}_2$  und 5 bis 8·1 Proc.  $\text{MgBr}_2$ . In fast allen natürlichen Wässern, die Thermen nicht ausgeschlossen, fehlt fast nie Magnesiumcarbonat, aber seine Menge ist meistens viel geringer als die des Calciumcarbonats und wechselt mit dem Kohlensäuregehalt des Wassers: Im Wasser des Tempelbrunnens in Sauerbrunn bei Rohitzsch (Steiermark) fand Buchner 0·225 Proc., im Tönnisteiner Heilbrunnen sind 0·107, im Wasser der Hunyadi János-Quelle 0·073, im Marienbader Kreuzbrunnen 0·043, Fachinger 0·037, in dem der Biliner Josephsquelle 0·015, im Carlsbader 0·0124 Proc.  $\text{MgCO}_3$ , im Wasser der Kissinger Pandurenquelle 0·021 Proc.  $\text{MgCO}_3$  und 0·076 Proc.  $\text{MgCl}_2$ . Etwas Magnesiumsalz ist wohl in jedem Quell-, Fluss- und Brunnenwasser enthalten.

Auch im Pflanzen- und Thierreich begleiten Magnesiumsalze die überwiegend vorkommenden Calciumsalze und hinterbleiben nach dem Verbrennen derselben in ihrer Asche als Phosphat oder Oxyd. Gewisse Pflanzen bedürfen ihrer sogar zum Gedeihen, aber besonders angehäuft in gewissen Theilen derselben sind sie nicht. Aus den Pflanzen gelangen sie in den Thierorganismus, Magnesiumphosphat findet sich in geringer Menge in den Knochen

(I. 485), neben Carbonat in Eier- und Muschelschalen, in thierischen Secreten, wie Milch, Harn, in Concrementen und Excrementen. Zuweilen scheidet sich aus Harn Ammonmagnesiumphosphat aus, es kann zur Bildung von Harnsteinen Veranlassung geben; durch Einsickern von Harn in magnesiumhaltigen Boden ist wahrscheinlich das Ammonmagnesiumphosphat entstanden, welches 1848 beim Bau der Nicolaikirche in Hamburg in der Erde auf altem Gemäuer in grossen, gelben bis lichtbraunen, rhombischen Krystallen gefunden worden ist und Struvit genannt wurde. Bei spectroscopischen Untersuchungen der Sonnenatmosphäre hat A. Cornu auch in dieser Magnesium entdeckt.

Magnesium wird durch Reduction von Magnesiumchlorid mittelst Natriums, Zusammenschmelzen beider unter Zusatz einer Mischung von Flussspath, Kochsalz und Kaliumchlorid, welche als Flussmittel dienen, erhalten (St. Claire Deville und Caron):



Es werden 600 g geschmolzenes Magnesiumchlorid, 100 g Flussspath und 100 g vorher geschmolzenes Kalium- und Natriumchlorid (56 : 44) gepulvert gemengt, dazu 100 g in Scheiben zerschnittenes Natrium gesetzt, das Ganze mittelst eines Eisenblechs in einen stark glühenden, eisernen oder hessischen Tiegel geschüttet, und dieser bedeckt. Die Reduction des Chlorids erfolgt alsbald unter Knacken und Prasseln. Nachdem sie erfolgt ist, sucht man die in der Schlacke vertheilten Magnesiumkügelchen durch sanftes Rühren mittelst eines Eisenstabes zu einer einzigen grossen Kugel zusammenzuführen, lässt dann, wenn es gelungen ist, den Tiegel vollständig erkalten, zerschlägt ihn und nimmt das Magnesium heraus; um es ganz blank zu erhalten, taucht man es momentan in concentrirte Salzsäure, wäscht es sogleich mit Wasser ab und trocknet es. Die Schlacke liefert bei nochmaligem Zusammenschmelzen unter Luftabschluss noch ein wenig Metall. Neuerdings sind von Deville und Caron für je 600 g Magnesiumchlorid 480 g Flussspathpulver und 230 g Natrium in Stücken anzuwenden empfohlen. Statt des Magnesiumchlorids kann auch ein unter Salmiakzusatz zusammengeschmolzenes Gemenge von 4 Th. Magnesiumchlorid und 3 Th. Kaliumchlorid angewendet werden (Matthiessen), oder geschmolzenes Natriummagnesiumchlorid (Wöhler), oder 1000 g geschmolzener, durchaus kieseritfreier Carnallit ( $\text{KMgCl}_3$ ) für 100 g Natrium und 100 g Flussspath (E. Reichhardt), oder Tachhydrit (Schwarz), oder Natriummagnesiumfluorid (Fissier).

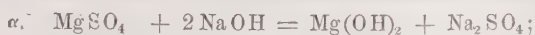
Um auf galvanischem Wege Magnesium zu erhalten, schmilzt man sein Chlorid in einem Porcellantiegel, dessen obere Hälfte durch eine vertikale Porcellanscheidewand in zwei Theile ge-

theilt ist. Der Tiegel ist mit einem doppelt durchbohrten Porcellandeeckel bedeckt, durch den die beiden in Gaskohlestücken endigenden Pole einer starken galvanischen Batterie hindurch in das schmelzende Chlorid gehen: Der — Pol ist mit treppenförmigen Einkerbungen versehen, in denen sich das reducirte Magnesium festsetzt, also nicht in der schmelzenden Masse hinaufsteigen und an der Luft verbrennen kann, während sich am + Pol Chlor entwickelt und entweicht (Bunsen).

Da das nach der einen oder anderen Methode dargestellte Magnesium meistens etwas Aluminium, Silicium, Natrium, auch Kohle und Stickstoff enthält, so schmilzt man es zur Reinigung entweder mit Magnesiumchlorid, auch zugleich unter Zusatz von Kochsalz und Flussspath, oder destillirt es aus einem verschlossenen schmiedeeisernen Tiegel in einer Wasserstoffatmosphäre in einen unteren Tiegel, der mittelst einer eisernen Röhre mit dem oberen verbunden ist (Sonstadt und Mellor).

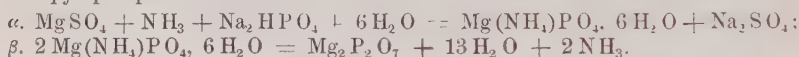
Magnesium ist ein silberweisses, glänzendes Metall von 1.75 spec. Gew. (Deville und Caron), lässt sich sägen, bohren, feilen, hämmern, zu dünnem Band auspressen, nicht leicht zu Draht ausziehen, schmilzt bei beginnender Rothgluth, bei etwa 500° (Ditte), verdampft in Glühhitze, bei etwa 1100° (Ditte) und entzündet sich bei etwas höherer Temperatur. Es bleibt in trockner Luft unverändert, bedeckt sich nur in feuchter allmähig oberflächlich mit weissem Magnesiumhydroxyd, und verbrennt nach dem Erhitzen an der Luft mit glänzendem, blendend weissen Licht zu Magnesiumoxyd. Brennendes Magnesiumband brennt auch in Wassergas, Stickoxydul, Stickoxyd, Wasserstoffsulfid und Schwefeldioxyd fort, verlöscht aber in Kohlenoxyd, zersetzt Kohlendioxyd unter Abscheidung von Kohle (Kessler). Reines Wasser zersetzt es nur bei Siedhitze desselben langsam (Bussy, Ditte).

Zu erkennen ist Magnesium an seinen physikalischen Eigenschaften; seine Verbindungen färben eine Flamme nicht, sein Funkspectrum zeigt einen aus 3 Linien bestehenden Streifen in Grün, welcher mit Fraunhofer's Linie b zusammenfällt. Eine mit Kobaltoxydulnitratlösung befeuchtete Magnesiumverbindung wird nach starkem Erhitzen in der äusseren Löthrohrflamme und völligen Erkalten schmutzig fleischroth gefärbt erscheinen (Unterschied von Aluminiumverbindung S. 274). Aus Magnesiumsalzlösungen, welche neutral reagiren, widrig bitter schmecken, fallen: Kalium- und Natriumhydroxyd weisses Magnesiumhydroxyd, das wenig in Wasser, leicht in Ammoniumsalzlösungen löslich ist, weil es mit Ammoniumsalzen lösliche Doppelsalze bildet:



Ammoniak fällt Magnesium aus seinen Salzlösungen nur theilweis als Hydroxyd aus, weil gleichzeitig Ammoniumsalze entstehen, bei Gegenwart von

Ammoniumsalzen erfolgt gar keine Fällung; Alkalicarbonat e fallen daraus unter schwacher Kohlendioxydentwicklung basisches Magnesiumcarbonat, das auch in Ammoniumsalzlösungen löslich ist, also bei Gegenwart von Ammoniumsalzen erst beim Erhitzen der mit überschüssigem Alkalicarbonat gemischten Lösung entsteht ( $5 \text{MgSO}_4 + 5 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ ); daher fällt Ammoniumcarbonat eine Magnesiumsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, bei Siedhitze nur unvollständig, nach Zusatz von Ammoniumsalzen auch dann nicht (Unterschied von Barium-, Strontium-, Calciumsalzen); aber ein Gemenge von Ammoniumcarbonat und Ammoniak, d. i. neutrales Ammoniumcarbonat, scheidet daraus nach einiger Zeit alles Magnesium als weisses Ammonmagnesiumcarbonat,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , aus (v. Schaffgotsch): Natriumphosphat fällt nur aus concentrirten oder warmen Magnesiumsalzlösungen weisses Magnesiumphosphat ( $3 \text{MgCl}_2 + 2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{NaCl} + 2 \text{HCl}$ ), aber in der verdünntesten Lösung entsteht nach Zusatz von Ammoniak ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonmagnesiumphosphat, der beim Glühen unter Abgabe von Wasser und Ammoniak Magnesiumpyrophosphat wird:



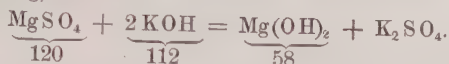
Kaliumoxalat fällt erst nach einiger Zeit aus concentrirten Magnesiumsalzlösungen weisses Magnesiumoxalat; Kaliumhypoiodit (goldgelbe Lösung von Jod in 2procentiger Kalilauge) erzeugt in Magnesiumsalzlösungen einen braunrothen Niederschlag, bei sehr geringen Mengen nur röthliche Färbung, die wie der Niederschlag allmählig durch die Alkalität verschwindet, die Gegenwart von Barium-, Strontium- und Calciumsalzen stört die Reaction nicht (Schlagdenhauffen). Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Alkalichromat fallen Magnesiumsalzlösungen nicht (Unterschied von Barium- und Strontiumsalzen), Ammoniumhydrosulfid und Bariumcarbonat auch nicht (Unterschied von Aluminiumsalzen).

Zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums wird es am häufigsten in Ammonmagnesiumphosphat, dieses in Magnesiumpyrophosphat übergeführt, aus der Menge des letzteren die des Magnesiums berechnet. Zur wässrigen Lösung einer abgewogenen Menge Salz wird erst etwas Ammoniumchlorid, dann überschüssiges Ammoniak und Natriumphosphat gesetzt, die umgerührte Mischung 3 bis 4 Stunden stehen gelassen; darnach ist alles Magnesium als Ammonmagnesiumphosphat ausgeschieden. Es wird, wie Bd. I. 528 angegeben ist, abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel geglühet und dieser nach dem Erkalten mit dem zurückgebliebenen Pyrophosphat gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Magnesiumpyrophosphats, von dem 100 Th. = 21.62 Th. Magnesium entsprechen. — Ist Magnesium in Salzen mit in der Hitze flüchtigen Säuren zu bestimmen und sind andere feuerbeständige Stoffe nicht gleichzeitig zugegen, so lässt es sich leicht als Magnesiumsulfat bestimmen; man kann zur Lösung gleich etwas überschüssige, verdünnte Schwefelsäure setzen, die Mischung in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampfen, den Rückstand vorsichtig und nicht zu stark eine Zeit lang glühen und nach dem Erkalten die Schale wägen: 100 Th. des zurückgebliebenen Magnesiumsulfats,  $\text{MgSO}_4$ , = 33.33 Th. Magnesiumoxyd,  $\text{MgO}$ , = 20 Th. Magnesium. — In Magnesiumsalzen mit organischen oder flüchtigen unorganischen Säuren ist das Magnesium auch als Magnesiumoxyd zu bestimmen. Sie können gleich in einem gewogenen, bedeckten Platintiegel anfangs sehr allmählig steigend erhitzt werden, müssen aber, wenn sie keine



Dämpfe mehr entwickeln, nach Abheben und wiederum Anlegen des Deckels an den etwas schräg gestellten Tiegel, stark geglühet werden, wobei Magnesiumoxyd hinterbleibt: 100 Th. desselben = 60 Th. Magnesium.

Eine maasanalytische Bestimmung des Magnesiums nach Precht's Angaben beruht auf der Zersetzung von Magnesiumsalzen durch eine bestimmte Menge Alkalihydroxydlösung unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd und dessen fast vollständigen Unlöslichkeit in überschüssiger Alkalihydroxydlösung, z. B:



Es werden 10 g Salz in 200 bis 300 cbcm Wasser gelöst, zur Lösung eine genau gemessene Menge (50 bis 100 cbcm) Kalilauge\*) gesetzt, bis durch sie eine Fällung von Magnesiumhydroxyd nicht mehr erfolgt. Die Mischung wird bis zum Sieden erhitzt, um die Abscheidung des Niederschlages zu fördern, dann nach dem Erkalten in einem Maascylinder bis auf 500 cbcm mit Wasser verdünnt. Nach dem Absetzen des Magnesiumhydroxyds werden 50 cbcm von der darüber stehenden Flüssigkeit abgehoben, in ein Becherglas gebracht, mit einigen Tropfen Lackmuspflösung blau gefärbt und dazu unter Umrühren  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure (4.9 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Liter) aus einer Bürette gesetzt, bis die Mischung eben bleibend roth gefärbt erscheint. Die für 50 cbcm Flüssigkeit verbrauchten cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure werden mit 10 multipliziert, dadurch die für die ganze Mischung nothwendigen cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure gefunden; diese werden wieder mit 10 dividirt, dadurch die für die ganze Mischung nothwendigen cbcm Normalschwefelsäure gefunden, welche zum Neutralisiren der überschüssig zugesetzten Kalilauge nothwendig waren, und da von diesen 2 cbcm = 1 cbcm Kalilauge neutralisiren, so werden sie durch 2 dividirt den cbcm Kalilauge entsprechen, welche zum Fällen von Magnesiumhydroxyd nicht gebraucht waren. Einfacher kann man, wie sich aus vorstehender Betrachtung ergibt, die für 50 cbcm Flüssigkeit verbrauchten cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure gleich mit 2 dividiren, und die dadurch erhaltenen cbcm direct von den ursprünglich zugesetzten cbcm Kalilauge abziehen; die übrig bleibenden cbcm sind zur Fällung des Magnesiumhydroxyds aus der Lösung von 10 g Salz verbraucht, wonach die Menge des Magnesiums leicht in Procenten zu berechnen ist.

Sind z. B. zur Ausfällung von 10 g Magnesiumsulfat 80 cbcm Kalilauge zugesetzt, von der auf 500 cbcm gebrachten Mischung 50 cbcm, =  $\frac{1}{10}$  der Mischung, genommen, zum Neutralisiren derselben 25 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure verbraucht, so würden für die ganze Mischung 25 : 2 = 12.5 cbcm Normalschwefelsäure gebraucht sein; diese von 80 cbcm abgezogen = 67.5 cbcm Kalilauge, welche  $67.5 \times 0.024 = 1.62$  g Magnesium entsprechen, und da 10 g Salz diese Menge enthalten, so enthält das Salz 16.2 Proc. Magnesium nach der Gleichung 10 : 100 = 1.62 : 16.2.

Diese Methode, deren Resultate hauptsächlich wegen einer geringen Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds um ein Geringes zu niedrig ausfallen, ist namentlich für technische Untersuchungen zu befolgen; sie ist für alle in Wasser löslichen Magnesiumsalze bei Abwesenheit von Ammoniak und Metall-

\*) Eine Kaliumhydroxydlösung wird mit so viel Wasser verdünnt, dass 50 cbcm = 5.6 g KOH enthalten, = 4.9 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , = 100 cbcm Normalschwefelsäure, = 1000 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure entsprechen; 1 cbcm Kalilauge = 0.098 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , = 20 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure, = 0.112 g KOH, fällt 0.058 g  $\text{Mg(OH)}_2$ , welche 0.024 g Magnesium entsprechen.

salzen anwendbar, bei Gegenwart freier Säure wird die Lösung vorher mit Kalilauge neutralisirt. Calciumsalze, auch Gyps, müssen vor der Fällung des Magnesiumhydroxyds als Oxalat mit Kaliumoxalat abgeschieden werden.

Zur Trennung des Magnesiums von Aluminium wird die wässrige Lösung der Verbindungen beider Metalle mit Ammoniumhydrosulfid gemischt, dadurch das Aluminiumhydroxyd gefällt, während die Magnesiumverbindung gelöst bleibt. Doch dürfen Weinsäure und andere nicht flüchtige organische Stoffe nicht zugegen sein, weil sonst Aluminiumhydroxyd nicht fällt (S. 275). — Oder es wird die heisse verdünnte Lösung mit Ammoniumchlorid und etwas überschüssigem Ammoniak vermischt, die Mischung zum Sieden erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht; dann ist alles Aluminium als Hydroxyd gefällt, während die Magnesiumverbindung gelöst bleibt. — Oder die schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird mit überschüssigem Bariumcarbonat gemischt, einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, und wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtrirt; im Niederschlag bestimmt man das Aluminiumhydroxyd, im Filtrat das Magnesium, nachdem in ersterem durch verdünnte Schwefelsäure das überschüssige Bariumcarbonat in unlösliches Bariumsulfat umgewandelt ist, aus letzterem ebenfalls durch Schwefelsäure das gelöste Barium als Sulfat gefällt worden ist.

Die Trennung des Magnesiums von Barium, Strontium und Calcium beruht auf der Bildung eines in Wasser löslichen Doppelsalzes, des Ammonmagnesiumchlorids, welches die Chloride der übrigen Metalle nicht bilden. Die wässrige Lösung aller vier Metallchloride wird mit Ammoniumchlorid, und nach dem Erwärmen mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt, die Mischung einige Zeit warm stehen gelassen, wodurch die Carbonate des Bariums, Strontiums und Calciums gefällt werden, in Lösung aber Ammonmagnesiumchlorid bleibt. Die Trennung der drei Carbonate erfolgt wie S. 224 angegeben, die Bestimmung des Magnesiums in der Lösung als Ammonmagnesiumphosphat wie S. 306 angeführt ist.

Die Trennung des Magnesiums von Kalium, Natrium und Ammonium beruht auf Flüchtigkeit des Ammoniumchlorids in Glühhitze, auf Umsetzung des Magnesiumchlorids mit Quecksilberoxyd in Glühhitze in feuerbeständiges Magnesiumoxyd und flüchtiges Quecksilberchlorid, während dabei die feuerbeständigen Chloride des Kaliums und Natriums unverändert bleiben. Die Lösung der Chloride wird in einem Porcellantiegel zur Trockne verdampft, der Rückstand mässig geglühet, wobei Ammoniumchlorid verdampft, dieser aber nach dem Erkalten mit wenig Wasser anerieben, dazu mit Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd gesetzt, das Ganze unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird nun im bedeckten Tiegel bei steigender Hitze geglühet, bis das gebildete Quecksilberchlorid, sowie das überschüssige Quecksilberoxyd verflüchtigt sind. Den Rückstand übergiesst man mit kleinen Mengen heissem Wasser, welches Kalium- und Natriumchlorid löst, filtrirt das ungelöst bleibende Magnesiumoxyd ab, wäscht es mit heissem Wasser und wägt es nach dem Trocknen; in dem wässrigen Auszuge werden, wie S. 87 angegeben, Kalium und Natrium nachgewiesen und bestimmt (Berzelius). — Eine andere Trennung beruht auf der Bildung eines in Wasser unlöslichen Ammonmagnesiumcarbonats (S. 306). Eine ganz concentrirte Lösung von Sulfat, Nitrat oder Chlorid des Magnesiums wird mit einer Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat (23 g Ammoniumcarbonat des Handels in 36 ccm 10procentiger Ammoniaklösung und Wasser zu 100 ccm gelöst) vermischt 24 Stunden stehen gelassen, das darnach gefällte Ammonmagnesiumcarbonat abfiltrirt, dies mit der zur Fällung benutzten Lösung abgewaschen, getrocknet, im gewogenen Tiegel längere Zeit stark geglühet und der Tiegel

mit dem darin zurückgebliebenen Magnesiumoxyd nach dem Erkalten wieder gewogen. Das Filtrat aber wird zur Trockne verdampft, der Rückstand anfangs bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, später stärker zur Verflüchtigung der Ammoniumsalze geglühet und Kalium und Natrium in ihm bestimmt.

Zu prüfen ist das Magnesium des Handels auf Eisen und Silicium wie das Aluminium (S. 276).

Hauptsächlich findet Magnesium trotz seines noch immer hohen Preises Verwendung als dünnes, schmales Band zum Verbrennen in besonders dazu construirten Lampen; das dabei entwickelte glänzende, weisse Licht ist sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen, weshalb es mit Vortheil beim Photographiren benutzt wird. Es dient aber auch zum Leuchten auf See, in Höhlen, Bergwerken, als Signallight, in der Feuerwerkerei; ein 0.297 mm Durchmesser haltendes Magnesiumband giebt soviel Licht wie 74 Stearinkerzen (10 auf 1 Kg). In der Analyse ist es als Reductionsmittel für viele Metallsalze, z. B. für Chloride des Zinks, Goldes und Platins, dann als Ersatz des Zinks im Marsh'schen Apparat, auch zur Nachweisung von Salpetersäure im Wasser anzuwenden empfohlen.

Verbindungen des Magnesiums. Mit Sauerstoff verbindet sich Magnesium nicht nur direct in Glühhitze unter intensiver Lichtentwicklung, sondern es entzieht ihn auch vielen Sauerstoffverbindungen, reducirt z. B. im glühenden Zustande Kohlenoxyd, Kohlendioxyd unter Abscheidung von Kohle und lebhafter Lichterscheinung, Kalk, Thonerde, Chromoxyd unter Feuererscheinung (Parkinson); es reducirt Natriumcarbonat noch unter Glühhitze unter Abscheidung von Kohle, ferner Bortrioxyd und Kieselerde (Phipson, Geuther). Nach vorhergegangener Erhitzung verbrennt es in Chlorgas, in Brom- und Joddampf zu den entsprechenden Verbindungen, während kaltes Brom, oder Lösungen von Jod in Weingeist oder Aether nicht darauf einwirken. Es lässt sich nicht mit Schwefel zusammenschmelzen, aber in Schwefeldampf verbrennt es beim Erhitzen lebhaft unter Erglühen zu Sulfid (Bunsen, Parkinson). In Stickstoff oder Ammoniakgas erhitzt bildet es Stickstoffmagnesium (Brigleb und Geuther), beim Verbrennen bei ungenügendem Luftzutritt bildet es Stickstoffmagnesium,  $Mg_3N_2$  (J. W. Mallet); bei fortgesetztem Glühen in Phosphordampf entsteht Phosphormagnesium (Blunt), letzteres auch bei raschem Erhitzen eines Gemenges von Magnesiumfeile und amorphem Phosphor (1 : 1) zur Rothgluth unter Abschluss der Luft (Parkinson). Beim Erhitzen von gefeiltem Magnesium im Wasserstoffstrom mit 5 bis 7 Th. Arsen verbindet es sich mit diesem unter Explosion, mit weniger Arsen ohne solche zu hartem, spröden, feinkörnigen, braunen Arsenmagnesium; glühend vereinigt es sich mit



dem Kohlenstoff von darüber fortgeleitetem Benzoldampf (Parkinson). Mit sehr vielen Metallen lässt es sich zu Legirungen vereinigen, wenn es mit ihnen im Wasserstoffgasstrome, oder unter einer Mischung von Flussspath und Kochsalz, oder unter Kryolith zusammengeschmolzen, oder nach White in das andere schmelzende Metall direct eingetaucht wird; alle seine Legirungen sind sehr spröde, oxydiren sich mehr oder weniger leicht an der Luft, zersetzen Wasser zum Theil; mit Quecksilber amalgamirt es sich auch, wenn beide Metalle in verdünnter Schwefelsäure mit einander geschüttelt, oder beide bis nahe zum Siedpunkt des Magnesiums erhitzt werden (Hartley, Wanklyn und Chapman).

Magnesium löst sich als Salz in verdünnten Mineralsäuren, auch in Essigsäure, sowie in Ammoniumsalz-, namentlich Ammoniumchloridlösung, unter Wasserstoffentwicklung, dagegen nicht in Alkalihydroxydlösung (Unterschied von Aluminium), auch nicht in Ammoniaklösung. In concentrirter Schwefelsäure ist es nur beim Erwärmen schwer löslich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ( $\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ), in concentrirter Salpetersäure unter Stickoxydgasentwicklung, dagegen ist es in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auch beim Erwärmen unlöslich. Aus vielen Metallsalzlösungen fällt Magnesium die Metalle (Mn, Fe, Zn, Bi, Sb, As), oder Metallhydroxyde ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ), während es selbst in Salz verwandelt gelöst bleibt.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor ist Magnesium in je einem Verhältniss verbunden bekannt; keine dieser Verbindungen bietet pharmaceutisches Interesse, nur die eine dient zur Gewinnung des Magnesiums.

Magnesiumchlorid (Chlormagnesium),  $\text{MgCl}_2$ , krystallisirt  $\text{MgCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ . Ist ein nie fehlender Bestandtheil des Meerwassers, kommt im Wasser des mittelländischen Meeres zu 0.3219 Proc. (Usiglio), im Seesalz durchschnittlich zu 9.44 Proc. vor (Forchhammer), tritt im Wasser vieler Binnenseen (S. 303) und Flüsse auf, vorzüglich aber in Soolquellen, z. B. in der Soole von Salzderhelden (Provinz Hannover), deren Salz 57.18 Proc. enthält (Streng), dann in Salzlagern; da es bei deren Bildung durch Verdunsten des Meerwassers wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser erst zuletzt mit anderen Chloriden auskrystallisiren konnte, so erscheint es, wenn sonst diese letzten Mutterlaugen nicht abgeflossen sind, in gewissen Salzlagern im oberen Theile des Lagers, in den Abraumsalzen als Doppelsalz, in denen des Stassfurter Salzlagers als Carnallit,  $\text{K MgCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ , Tachhydrit,  $\text{Ca Mg}_2\text{Cl}_6, 12 \text{H}_2\text{O}$ , Kainit,  $\text{K MgSO}_4\text{Cl}, 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Ausser beim Erhitzen von Magnesium in Chlorgas bildet



sich das Chlorid beim Einwirken von Chlor auf glühendes Magnesiumoxyd unter Sauerstoffentwicklung ( $2 \text{MgO} + 2 \text{Cl}_2 = 2 \text{MgCl}_2 + \text{O}_2$ ) (H. Davy); beim Glühen eines innigen Gemenges von Magnesiumoxyd und Ammoniumchlorid unter Ammoniak- und Wasserdampfentwicklung ( $\text{MgO} + 2 \text{NH}_4 \text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ ) (Berzelius); beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Magnesiumoxyd und Kohle unter Kohlenoxydgasentwicklung ( $\text{MgO} + \text{C} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{CO}$ ) (Bussy); beim Lösen von Magnesiumoxyd, -hydroxyd oder -carbonat in Salzsäure. Es wird bei der Verarbeitung des Carnallits und Kainits auf Kaliumsalze als Nebenproduct gewonnen (S. 13 und 48).

Zur Darstellung eines reinen Magnesiumchlorids wird gröblich gepulverter Magnesit in Salzsäure gelöst, es werden für je 100 Th. gelösten Magnesit 80 Th. Ammoniumchlorid zur Lösung gesetzt. Zur Entfernung des gewöhnlich darin enthaltenen Calciumchlorids und Eisenchlorürs wird die neben Ammoniumchlorid ein Doppelsalz von Ammonmagnesiumchlorid enthaltende Lösung erwärmt mit Ammoniumcarbonat versetzt, bis dadurch Calciumcarbonat und basisches Eisenoxydulcarbonat nicht mehr gefällt werden. Darauf wird die Lösung filtrirt, unter Umrühren zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem hessischen Tiegel erhitzt, bis Ammoniumchlorid an zu sublimiren beginnt. Nun wird der Tiegelinhalt zerrieben, auf einmal in denselben stark glühenden Tiegel geschüttet, dieser bedeckt und so lange erhitzt, bis keine Ammoniumchloriddämpfe mehr entweichen, das Ammonmagnesiumchlorid in rothglühend schmelzendes Magnesiumchlorid verwandelt ist. Es wird in eine Platinschale ausgegossen und nach dem Erstarren noch heiss in ein gut zu verschliessendes Glas gebracht.

Beim Lösen des Magnesits in Salzsäure entsteht unter Kohlendioxydentwicklung Magnesiumchlorid:

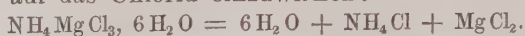


Würde man die Lösung verdampfen und das zurückbleibende wasserhaltige Magnesiumchlorid zur Austreibung des Krystallwassers für sich allein glühen, so würde es sich dabei durch Einwirkung des Wassers grösstentheils in Magnesiumoxyd zersetzen, Wasserstoffchlorid würde entweichen:



Um das zu vermeiden, auch um Calcium und Eisen aus der Lösung durch Ammoniumcarbonat fällen zu können (S. 306), wird Ammoniumchlorid zugesetzt zur Bildung eines Ammonmagnesiumchlorids. Wird nun die Lösung zur Trockne ver-

dampft, der Rückstand geglühet, so hinterbleibt Magnesiumchlorid, denn mit dem, beim Erhitzen des Doppelsalzes entweichenden Ammoniumchloriddampf entweicht das Wasser, ohne zersetzend auf das Chlorid einzuwirken:



Das so gewonnene wasserfreie Magnesiumchlorid ist eine weisse, durchscheinende, aus grossen, perlgänzenden, biegsamen Blättchen bestehende, scharf bitter schmeckende, hygroskopische Masse; es schmilzt beim Erhitzen in trockner Luft unzersetzt, destillirt bei Rothgluth im Wasserstoffstrome über, wird in Glühhitze durch Wasser in Magnesiumoxyd unter Salzsäurebildung zersetzt. Auf wasserfreies Magnesiumchlorid wirkt Aluminium nicht zersetzend ein (Flavitzky; s. Zinkchlorid). Es löst sich unter starker Erhitzung in Wasser, nach C. Schmidt lösen 100 Th. Wasser von  $17.5^\circ = 56.25$  Th.; beim Verdampfen der Lösung, sowie jeder Lösung von Magnesium, Magnesiumoxyd, -hydroxyd oder -carbonat in Salzsäure krystallisirt schliesslich das

Wasserhaltige Magnesiumchlorid aus. Im Grossen gewinnt man Magnesiumchlorid als Nebenproduct in Stassfurt aus den bei der Verarbeitung des Carnallits auf Kaliumchlorid bleibenden Mutterlaugen (S. 13), ebenso aus den dort zur Darstellung von Glaubersalz benutzten Kieserit und Kochsalz haltenden Rückständen, welche beim Lösen des rohen Carnallits in heissem Wasser zur Gewinnung von Kaliumchlorid zurückbleiben (S. 105). Die Laugen werden bis auf 1.4 spec. Gew. eingedampft; sie scheiden beim Erkalten krystallisiertes Magnesiumchlorid ab, das von der dicken, gelbbraunen, bromhaltigen Mutterlauge getrennt, geschmolzen und dadurch theilweis entwässert als Magnesiumchlorid in den Handel gebracht wird (F. Michels). Magnesiumchlorid bleibt auch gelöst, wenn man den namentlich im Abraumsalz des Kaluszer Steinsalzlagers vorkommenden Kainit,  $\text{K Mg}(\text{SO}_4)\text{Cl}, 3\text{H}_2\text{O}$ , mit Wasser unter einem Druck von 2 bis 4 Atmosphären auf 120 bis  $150^\circ$  erhitzt, während feines Krystallmehl von Kaliummagnesiumsulfat und das beige-mengt gewesene Kochsalz ungelöst bleiben (H. Precht) (s. S. 48).

Reines wasserhaltiges Magnesiumchlorid bildet weisse, lange, monokline Prismen von 1.558 spec. Gew. (Filhol), die bei  $106^\circ$  schon Wasserstoffchlorid abgeben, bei  $119^\circ$  vollständig schmelzen und immer mehr in ein Gemenge von Magnesiumoxyd mit etwas Magnesiumchlorid verwandelt werden. Es zerfliesst an der Luft, löst sich in 0.6 Th. kaltem, in 0.273 Th. siedendem Wasser, in 5 Th. Weingeist von  $0.9$ , in 2 Th. von 0.817 spec. Gew.

Wird eine wässrige Magnesiumchloridlösung von 1.16 bis 1.26 spec. Gew. mit frisch und stark geglühetem Magnesiumoxyd

angerührt, so erstarrt die Mischung nach einiger Zeit zu einer harten politurfähigen Masse (Sorel); sie ist ein wasserhaltiges basisches Magnesiumchlorid, ein Oxychlorid, das, wenn es längere Zeit an der Luft gelegen hat, auch Carbonat enthält. In eine der Formel  $\text{Mg}_{11} \text{Cl}_2 (\text{OH})_{20}, 4 \text{H}_2 \text{O}$  entsprechend zusammengesetzte, in mikroskopischen Nadeln auftretende Verbindung ging nach O. Krause 1 Th. Magnesiumoxyd über, als es mit 50 Th. Magnesiumchloridlösung längere Zeit bei Luftabschluss im Wasserbade erwärmt wurde, und die in der chemischen Analyse häufig angewandte Mischung von Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniak (Magnesiamixtur I. 528) enthält ein Salz gelöst, das sich aus concentrirter Lösung zuweilen als krystallinischer Niederschlag abscheidet, nach J. Davis der Formel  $\text{Mg}_3 \text{Cl} (\text{OH})_5, 4 \text{H}_2 \text{O}$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Das wasserfreie Magnesiumchlorid geht mit Alkoholen krystallinische Verbindungen ein, welche statt des Krystallwassers Alkohole enthalten. Beim Sättigen der siedenden Alkohole mit Magnesiumchlorid und Erkalten der Lösung scheidet sich z. B. Magnesiumchloridalkoholat in fettglänzenden Krystallgruppen aus,  $\text{MgCl}_2, 6 \text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}$ , ebenso das Magnesiumchloridmethyolat,  $\text{MgCl}_2, 6 \text{CH}_4 \text{O}$  als weiche, blättrige, fettglänzende, sehr hygroskopische Masse (Simon).

Mit verschiedenen Metallchloriden zusammen gelöst bildet das Magnesiumchlorid Doppelsalze, die beim Verdampfen der gemeinschaftlichen Lösung auskrystallisiren, so das in rhombischen Krystallen auftretende Ammonmagnesiumchlorid (s. oben), der in dem Stassfurter Abraumsalz vorkommende Carnallit, Tachhydrit (S. 310), ersterer in rhombischen Pyramiden, letzterer in gelben, runden Massen vorkommend; alle diese Doppelsalze sind zerfliesslich, in Wasser leicht löslich.

Zu erkennen ist das Magnesiumchlorid an seinen physikalischen Eigenschaften, nachweisen lässt sich in der Lösung des Salzes das Magnesium wie S. 305 angegeben, das Chlor wie in allen löslichen Chloriden (I. 230). Zu prüfen ist es auf Alkalichlorid: Mittelst Quecksilberoxyds (S. 308); der mit wenig heissem Wasser übergossene Glührückstand muss einen filtrirten Auszug geben, welcher beim Verdampfen kein Kalium- oder Natriumchlorid hinterlässt; auf Calciumchlorid: Bei seiner Gegenwart scheidet die verdünnte, wässrige Lösung (1:500) auf Zusatz von nicht wenig Ammoniumchlorid und Ammoniumoxalat sogleich weisses Calciumoxalat aus; sie giebt ferner mit Ammoniumchlorid vermischt und erwärmt mit Ammoniumcarbonat weisses Calciumcarbonat; auf Aluminium, Eisen: Die Lösung darf durch Ammoniumhydrosulfid nicht gefällt werden, weder weisses Aluminiumhydroxyd, noch schwarzes Eisensulfür auf Zusatz des Reagens ausscheiden; auf Sulfate: Bariumchlorid darf die verdünnte Lösung nicht trüben; auf Bromide: Bei ihrer Anwesenheit wird die mit einigen Tropfen Chlorwasser vermischte Lösung damit geschütteltes Chloroform gelb bis gelbroth färben (I. 259).

Magnesiumchlorid dient zuweilen als Reagens bei analytischen Untersuchungen, wird zur Darstellung anderer Magnesiumpräparate verwendet, auch in der Industrie gebraucht, z. B. zu den Appreturen für baumwollene Zeuge, mit Sand und Wasserglas gemischt zur Darstellung künstlicher Steine; es ist seine Lösung ein Feuerlöschmittel, sie dient zum Tränken von Holz in feuergefährlichen Gebäuden, ferner wird sie angewandt zum Besprengen der Strassen, um sie durch das hygroskopische Salz feucht zu erhalten, zur Herstellung der Süvern'schen Desinfectionsmasse.

Magnesiumjodid (Jodmagnesium),  $MgJ_2$ , im Meerwasser und gewissen Soolen vorkommend, entsteht beim Erhitzen von Magnesium in Joddampf, beim Lösen von Magnesiumoxyd oder -hydroxyd in Wasserstoffjodidsäure; das beim Verdunsten letzterer Lösung hinterbleibende wasserhaltige, an der Luft zerfliessliche Salz zersetzt sich beim Erwärmen in Magnesia und Wasserstoffjodid.

Magnesiumbromid (Brommagnesium),  $MgBr_2$ , krystallisirt  $MgBr_2, 6H_2O$ , ist gleichfalls im Meerwasser und in gewissen Soolen enthalten, entsteht beim Erhitzen des Magnesiums in Bromdampf, beim Einwirken von Bromdampf auf ein erhitztes Gemenge von Magnesiumoxyd und Kohle neben Kohlenoxyd (Löwig). Es ist fest, weiss, krystallinisch, hygroskopisch, schmilzt erst bei Rothgluth ohne zu verdampfen, löst sich unter Erhitzung und Zischen in Wasser; die Lösung lässt beim Verdampfen schliesslich das wasserhaltige krystallinische Salz zurück, das sich beim Erhitzen wie Magnesiumchlorid zersetzt. Magnesiumbromid und -jodid gehören zu den Verbindungen, aus denen Brom resp. Jod gewonnen wird.

Mit Sauerstoff bildet Magnesium nur ein Oxyd, diesem entsprechend ein Hydroxyd:

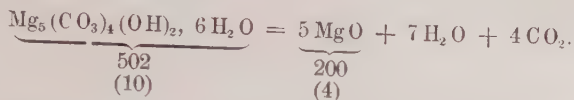
$MgO$  Magnesiumoxyd.

$Mg(OH)_2$  Magnesiumhydroxyd.

Magnesiumoxyd (Magnesia, Bittererde, Talkerde),  $MgO$ . Kommt mit 6 bis 8 Proc. Eisenoxydul verbunden als Periklas am Monte Somma bei Neapel vor; über die Entdeckung des Magnesiumoxyds und seine Unterscheidung von Kalkerde s. S. 301. Es bildet sich, ausser beim Verbrennen des glühenden Magnesiums in Luft oder Sauerstoff, beim Glühen von Magnesiumhydroxyd, oder von Magnesiumsalzen mit in der Hitze flüchtigen oder zersetzbaren Säuren, also von Magnesiumcarbonat, -nitrat, -sulfat, ferner beim Zersetzen des Magnesiumchlorids, -jodids, -bromids in Glühhitze durch Wasser unter Entwicklung der betreffenden Wasserstoffsäure (s. oben). Das von der Pharm. germ. aufgenommene Magnesiumoxyd bezeichnet sie als



**Gebrannte Magnesia, Magnesia usta;** sie wird gewöhnlich durch mässiges Glühen von weisser Magnesia, einem basischen Magnesiumcarbonat, erhalten, wobei Wasser und Kohlendioxyd entweichen:



Die Magnesia wird etwas zerbröckelt in einen hessischen Tiegel, oder einen mit Draht umflochtenen, unglasirten Topf gebracht, dieser bedeckt in ein Kohlenfeuer gestellt und mässig geglühet, dabei der Inhalt einige Male vorsichtig unter Vermeidung des Stäubens mit einem eisernen Spatel umgerührt. Sobald er schwach rothglühend erscheint, wird eine Probe desselben herausgenommen, in einem Reagensglase mit Wasser angeschüttelt, dann zu verdünnter Schwefelsäure gesetzt; wenn sich dabei kein Kohlendioxydgas mehr entwickelt, die Mischung ruhig verläuft, so ist das Oxyd fertig, wenn nicht, so muss das Glühen noch einige Zeit bis zu diesem Zeitpunkte fortgesetzt werden. Nach dem Austreiben allen Kohlendioxyds wird der Inhalt des Tiegels sogleich herausgenommen und noch warm in ein Glas gebracht, damit kein Kohlendioxyd der Luft darauf einwirken kann.

Bei der Darstellung des Präparates ist zu hohe Temperatur und zu langes Glühen zu vermeiden, weil ihm sonst die verlangte lockere Beschaffenheit fehlen würde. Früher wurde die weisse Magnesia mit Wasser befeuchtet in einen Tiegel eingestampft lange und stark, schliesslich bei Weissgluth erhitzt; das Oxyd war aber auch ein schweres, schwer zerreibliches, krystallinisches Pulver (Magnesia usta anglica ponderosa). Dicht und schwer würde es auch beim Glühen von Magnesiumnitrat und -sulfat erhalten werden, weil diese Salze zu ihrer vollständigen Zersetzung eine viel höhere Temperatur bedürfen, als Magnesiumcarbonat. Das in der Medicin und Pharmacie gebräuchliche, von der Pharm. germ. verlangte Oxyd soll ein weisses, amorphes, lockeres, leichtes Pulver sein; es ist geruch- und geschmacklos, hat 3·07 spec. Gew. (Richter), wird bei heftigem Glühen krystallinisch, schwer zerreiblich, zeigt dann 3·647 spec. Gew. (H. Rose), ist selbst in Weissglühhitze nicht flüchtig, unschmelzbar, leuchtet dann sehr stark, aber im Knallgasgebläse erhitzt, wird es halbtartig, porcellanartig und durchscheinend (Tessié du Mothay und Maréchal).

Das bei etwa 300° dargestellte Magnesiumoxyd ist in Wasser kaum löslich, 1 Th. löst sich nach Fresenius in

55368 Th. Wasser; aber doch bläuet es, mit Wasser befeuchtet, rothes Lackmuspapier, erwärmt sich beim Uebergiessen mit Wasser und geht dabei in

Magnesiumhydroxyd (Magnesiahydrat),  $Mg(OH)_2$ , über, das im Wasserbade getrocknet unverändert bleibt. Das Hydroxyd, welches als Brucit allerdings selten, z. B. bei Hoboken, Newjersey, vorkommt, wird durch Fällen einer Magnesiumsalzlösung mit Alkalihydroxydlösung als weisser, amorpher, flockiger Niederschlag gewonnen, der selbst bei langem Auswaschen mit Wasser kaum ganz alkalifrei zu erhalten ist, nach dem Trocknen eine halbdurchsichtige, spröde Masse bildet.

Etwas mehr wie in Wasser lösen sich nicht zu stark geglühtes Magnesiumoxyd und -hydroxyd in gewissen Salzlösungen, namentlich in Lösungen von Ammoniumsalzen, leicht sind sie in verdünnten Säuren, nicht in Alkalihydroxyd- und Ammoniaklösung löslich. Das Verhalten des Magnesiumoxyds zu Magnesiumchlorid ist schon S. 312 erwähnt; an der Luft nehmen Oxyd und Hydroxyd leicht Wasser und Kohlendioxyd auf, je stärker das Magnesiumoxyd aber geglühet worden ist, um so weniger besitzt es alle diese Eigenschaften.

Zu erkennen ist das Magnesium an seinen physikalischen Eigenschaften, an den Reactionen auf Magnesium, welche seine salzsaure Lösung giebt (S. 305). Zu prüfen ist es auf Carbonat: Es muss mit Wasser angerieben sich ohne Entwicklung von Kohlendioxydgas in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure lösen, was freilich die gewöhnlich in der Pharmacie verwendete Magnesia nicht vollständig thut; doch sollte sie nicht mehr als 1 Proc. Kohlendioxydgas geben und dieser Forderung entspricht die Magnesia, wenn 2 dg derselben mit 5 cbcm Wasser angeschüttelt bis zum Sieden erhitzt werden, die Mischung nach dem Erkalten in 5 g verdünnte Schwefelsäure gegossen wird und in der entstehenden klaren Flüssigkeit nur höchstens einzelne minimale Gasbläschen emporsteigen (Biltz); auf Hydroxyd: Beim Erhitzen des Magnesiumoxyds in einer Glasröhre darf es keine Wasserdämpfe entwickeln, die sich im oberen Theil der Röhre verdichten würden; auf Kieselsäure: Sie würde beim Lösen der Magnesia in verdünnter Schwefelsäure ungelöst bleiben, sich selbst in vielem Wasser nicht lösen (auch Gyps), sondern erst in heisser Kalilauge; auf Kalk: Grössere Mengen würden beim Lösen der Magnesia in verdünnter Schwefelsäure ungelöst bleiben, kleinere Mengen in der Lösung von 1 Th. Magnesia in der nöthigen Menge Salzsäure nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, dem Zusatz von etwa 4 Th. Ammoniumchlorid und nicht zu wenig Ammoniumoxalat als weisses Calciumoxalat auscheiden; besser noch wird Kalk in dem zu filtrirenden kalten, wässrigen Auszuge der zur Sicherheit noch gelinde geglühten Magnesia in derselben Weise mit Ammoniumoxalat erkannt, weil dann bei der Schwerlöslichkeit der Magnesia in Wasser vorwiegend etwa vorhandener Kalk als Hydroxyd gelöst sein wird (Biltz); auf Eisen-, Aluminiumoxyd, Sulfate wird die neutrale salzsaure Lösung der Magnesia wie Magnesiumchlorid geprüft (S. 313).

Magnesiumoxyd findet als Medicament Verwendung, dient

zur Bereitung von Antidotum arsenici (I. 555); es ist schon für sich ein vortreffliches Gegengift bei Vergiftungen mit Arsenitrioxyd, weil es mit diesem unlösliches Magnesiumarsenit bildet (de Clermont und Frommel). Durch Brennen von Magnesit erhalten, werden daraus Tiegel gefertigt, auch Stifte, sogenannte Leuchtstifte, als Ersatz für die Kalkcylinder zum Drummond'schen Licht (I. 304).

**Oxysalze des Magnesiums.** Die in Wasser löslichen entstehen beim Lösen des Metalls oder des Oxyds, Hydroxyds und Carbonats in den betreffenden Säuren, die in Wasser unlöslichen durch Fällen löslicher Salze in ihren Lösungen mit Alkalisalzen der betreffenden Säuren. Die mit farblosen Säuren bereiteten sind farblos, alle, deren Säuren in der Hitze flüchtig sind hinterlassen beim Glühen Magnesiumoxyd; die Mehrzahl ist in Wasser löslich, die darin unlöslichen sind bis auf geglühtes Magnesiummetaphosphat in Salzsäure löslich. Namentlich sind es zwei Salze, welche in der Pharmacie und Medicin, auch in der Technik Verwendung finden, das Sulfat und Carbonat.

**Magnesiumsulfat** (Schwefelsaures Magnesium, Bittersalz),  $\text{MgSO}_4 = \text{O}_2 \text{Mg} \cdot \text{SO}_2$ , krystallisirt  $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ . Dies von allen Magnesiumsalzen am längsten bekannte Salz wurde gegen Ende des 17. Jahrhunderts in England beim Verdampfen des Wassers der Epsomer Mineralquellen erhalten, von Nehemias Grew 1695 beschrieben, bald darauf auch aus anderen englischen Quellwässern gewonnen, 1710 von dem Engländer Hoy aus der Mutterlauge des aus Meerwasser gewonnenen Kochsalzes dargestellt. Es wurde als englisches Salz, Sal anglicum, als Arzneimittel verwendet, in Deutschland auf Fr. Hoffmann's Veranlassung 1717 aus dem Sedlitzer Mineralwasser gewonnen (Sedlitzer Salz). Dass es seines Geschmacks wegen Bittersalz genannt ist, einen Hauptbestandtheil der meisten Bitterwässer ausmacht, im Meerwasser (im Seesalz durchschnittlich zu 6.4 Proc. Forchhammer), im Wasser vieler Binnenseen vorkommt ist schon S. 303 erwähnt; hinzuzufügen ist, dass es sich auch in mehreren anderen Quellwässern, namentlich in schwefelhaltigen Mineralwässern in kleinen Mengen findet, spurenweis sogar in mehreren Flusswässern auftritt.

Im Boden ist es stellenweis enthalten, wittert öfter aus Gyps und gypshaltigem Gestein aus, dem es entweder früher gelöst zugeführt war, oder in dem es durch Umsetzung von Gyps mit Magnesiumcarbonat gebildet ist ( $\text{CaSO}_4 + \text{MgCO}_3 = \text{MgSO}_4 + \text{CaCO}_3$ ); letzteres fand sich als Magnesit, Braunspath, Bitterspath vor, oder entstand beim Verwittern von Magnesiumsilicaten in kohlendioxydhaltiger Luft. Wo verwitternde Metallsulfide,

besonders Schwefelkiese ( $\text{FeS}_2$ ), mit solchem Magnesiumcarbonat zusammentreffen, entsteht leicht Bittersalz; es erscheint haarförmig ausgeblühet, oder in krystallinischen, zum Theil stalaktitischen Gebilden auf Schwefelkies führenden Erzlagerstätten, in Stein- und Braunkohlen, auf Serpentin, magnesiumhaltigen Schieferen und Schieferthonen. Es findet sich im nordwestlichen Böhmen bei Püllna, Saidschütz, Sedlitz in einem Mergel, dem es nach Jokely früher durch Quellwasser zugeführt ist, welches Braunkohlen führende Tertiärschichten auslaugte; es wittert aus ihm stellenweis ein Gemenge von Natrium- und Magnesiumsulfat, der sogenannte Reussin, aus und die in ihm entspringenden Quellen liefern Bitterwässer. Bei der Bildung gewisser Salzlager schied sich aus verdunstendem Meerwasser gleichzeitig mit dem Kochsalz, oder nach diesem, Magnesiumsulfat aus, theils für sich bei noch hoher Temperatur mit geringerem Krystallwassergehalt als gewöhnlich als Kieserit  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , theils mit anderen Sulfaten und Chloriden zu Doppelsalzen vereinigt als Polyhalit, Pikromerit, Kainit (S. 7) und Astrakanit (S. 104), welche z. B. im Stassfurter Abraumsalz auftreten.

Die Pharm. germ. hat wasserhaltiges und trocknes Magnesiumsulfat aufgenommen:

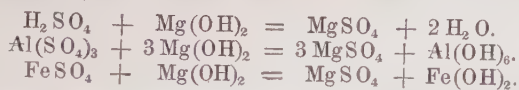
a) Bittersalz, *Magnesia sulfurica* (*Sal amarum*, *Sal anglicum*),  $\text{MgSO}_4$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ , ist das krystallisirte Salz. Bei dem verbreiteten Vorkommen des Magnesiumsulfats stellt man es verhältnissmässig wenig aus Magnesit oder Dolomit mittelst Schwefelsäure künstlich dar, gewinnt vielmehr das natürlich vorkommende meistens gleichzeitig neben anderen Salzen, z. B. neben Kochsalz, aus Meerwasser und gewissen Soolen, seit der Entwicklung der Stassfurter Kaliumsalzindustrie aber fast ausschliesslich neben Kaliumchlorid aus den Kieserit führenden Stassfurter Abraumsalzen. Von den Gewinnungsverfahren sind folgende zu erwähnen:

1) Aus Magnesit,  $\text{MgCO}_3$ . Ein möglichst calcium- und eisenfreier Magnesit, wie er z. B. bei Frankenstein in Schlesien vorkommt, wird zerkleinert einfach in warmer verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung nach dem Klären zur Krystallisation verdampft und das daraus nach dem Erkalten auskrystallisirende Salz durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt ( $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ). Etwas Bittersalz wird in dieser Weise als Nebenproduct bei Verwendung des aus dem Magnesit frei werdenden Kohlendioxyds für die Mineralwasserfabrikation gewonnen (I. 725).

2) Aus Dolomit,  $\text{RCO}_3$  ( $\text{R} = \text{Mg, Ca}$ ). Er wird zerkleinert in mit Blei ausgelegten Holzkufen mit so viel Schwefel-



säure von 1.25 bis 1.5 spec. Gew. übergossen, dass die Mischung nach 8- bis 12 stündigem Zuleiten von Dampf fast neutral ist, Magnesiumsulfat nebst etwas Calciumsulfat gelöst sind. Die Lösung wird in Absetzkästen abgelassen, hier mit Dolomit ganz neutralisirt, auch durch Zusatz eines kleinen Ueberschusses desselben von Eisen befreit, dann nach dem Klären vom grössten theils abgesetzten Calciumsulfat in eiserne Abdampfpfannen abgelassen, darin bis zu 1.3 spec. Gew. verdampft und in Kühlgefässen erkalten gelassen, wobei Magnesiumsulfat auskrystallisirt. (Swindells). — In einer Fabrik zu Jarrow bei South-Shields wird Dolomit in gewöhnlichen Kalköfen gebrannt, das entstandene Calcium- und Magnesiumoxyd mit Wasser gelöscht, unter Wasser gemahlen, der Schlamm mit soviel Salzsäure versetzt als erforderlich ist, den grössten Theil des Kalks zu lösen, Magnesia bleibt ungelöst. Sie wird von der entstandenen Calciumchloridlösung getrennt, mit Wasser ausgewaschen und als Schlamm entweder in eine heiss gesättigte Lösung von sogenanntem Epsom Salz, das aus Alaunmutterlauge gewonnen wird, oder direct in heisse concentrirte klare Alaunmutterlauge eingetragen. Das Salz enthält wie die Mutterlauge neben Magnesiumsulfat auch Aluminium- und Eisenoxydulsulfat, die Lauge auch freie Schwefelsäure; durch die Magnesia wird die Säure neutralisirt, werden Aluminium- und Eisenoxydulsulfat unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxydul zersetzt, in Lösung geht Magnesiumsulfat:



Die nach dem Absetzen klare Lösung wird von dem, neben Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyduloxyd auch Gyps und Magnesia enthaltenden Niederschlag abgegossen und zur Krystallisation verdampft, das auskrystallisirte Magnesiumsulfat durch Umkrystallisiren gereinigt.

Nach einem Freydier-Dubreul 1872 patentirten Verfahren wird mit Wasser aufgeschlammter calcinirter Dolomit durch das beim Rösten von Schwefelkiesen entstandene Schwefeldioxyd in lösliche Hydrosulfite des Magnesiums und Calciums umgewandelt. Die Lösung wird mit einer zweiten Portion Dolomit versetzt, wodurch die Sulfite beider Metalle ausfallen. Diese werden gesammelt, geröstet, dadurch in Sulfate verwandelt; dem Röstgute wird darauf mit Wasser das Magnesiumsulfat entzogen, Calciumsulfat bleibt ungelöst, der filtrirte Auszug giebt beim Verdunsten das Salz.

3) Aus Salzsoolen. Die Mutterlaugen gewisser Salinen

wurden früher unter fortwährendem Sieden verdampft, bis sich auf ihrer Oberfläche eine glänzende Salzhaut zeigte; dann schieden sie beim Erkalten eine reichliche Menge von Natriummagnesiumsulfat,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ , aus. Dies Salz wurde gesammelt, für sich in Wasser gelöst, seine Lösung einige Stunden gekocht, wobei sich ein grosser Theil seines Natriumsulfats als wasserarmes Salz ausschied. Es wurde ab und zu herausgeschöpft, endlich aber die Lösung unter Umrühren erkalten gelassen, wobei Magnesiumsulfat als Krystallmehl ausschied und gesammelt, mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

4) Aus Kieserit,  $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ . Er ist wie ein bei  $132^\circ$  längere Zeit erhitztes Bittersalz zusammengesetzt, findet sich in bis 3 dm starken Schichten abwechselnd mit Kochsalz und anderen Salzen im Stassfurter Abraumsalz, erscheint in grau-weißen, durchscheinenden, auch körnig-krystallinischen Massen von 2·569 spec. Gew. (Tschermak), seltener in monoklinen Krystallen, löst sich zum Unterschiede von Bittersalz erst bei längerer Berührung mit Wasser in diesem als Bittersalz auf. Die Trennung der vielen, ihm beigemengten Salze beruht gerade auf dieser Eigenschaft, sie lösen sich beim Uebergiessen der Kieserit enthaltenden Abraumsalze mit Wasser auf, die Kieserittheilchen selbst bleiben pulvrig zurück.

Kieserit bleibt neben Kochsalz ungelöst, wenn die rohen Carnallite in Stassfurt mit siedendem Wasser zur Gewinnung von Kaliumchlorid zersetzt werden (S. 14); die Rückstände werden zwar meistens auf Glaubersalz verarbeitet (S. 105), können aber auch, ebenso wie kieseritreiche Abraumsalze, zur Darstellung von Magnesiumsulfat verwendet werden. Sie werden auf feine Siebe gebracht, in Wasser gehängt, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumchlorid lösen sich, der unlösliche Kieserit fällt als feines Mehl durch die Siebe, auf ihnen bleiben grössere Stücke Steinsalz, Anhydrit und erdige Beimischungen zurück. Das „Kieseritmehl“ wird in conische Holzformen gebracht. Nach einiger Zeit ist es unter Wasseraufnahme zum Theil in Bittersalz verwandelt, welches das übrige Kieseritmehl zu einer steinharten Masse zusammenkittet. Für gewisse industrielle Zwecke können diese nach dem Glühen gegen 90 Proc. Magnesiumsulfat enthaltenden „Kieseritsteine“ direct verwendet werden; zur Gewinnung eines reinen Bittersalzes aber werden sie erst einige Zeit an der Luft liegen gelassen, damit sie nach Wasseraufnahme leichter löslich sind, dann in heissem Wasser gelöst; die geklärte Lösung wird in eisernen Pfannen zur Krystallisation verdampft, das nach dem Erkalten auskrystallisirte Salz mit kaltem Wasser

abgewaschen und bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet (J. Michels).

5) Aus Magnesiumchlorid,  $\text{MgCl}_2$ , welches als Nebenproduct bei der Gewinnung von Kaliumchlorid aus Carnallit gewonnen wird (S. 13), von dem im Jahre 1873 in Stassfurt 6·5 Mill. Kg gewonnen wurden, ist durch Zersetzung mit Schwefelsäure auch Magnesiumsulfat zu erhalten ( $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + 2\text{HCl}$ ). Trocken wird es mit Schwefelsäure übergossen in Flammöfen erhitzt, bis es in gelinder Rothglühhitze zersetzt ist, und das entstandene wasserfreie Magnesiumsulfat durch Krystallisiren aus Wasser in Bittersalz verwandelt.

Das fabrikmässig dargestellte, im Handel vorkommende Bittersalz ist in der Regel so rein, dass es direct in der Medicin und Pharmacie verwendet werden kann; sollte es nicht der Fall sein, so wird es durch einmaliges Umkrystallisiren aus seinem doppelten Gewicht heissen Wassers rein erhalten.

Bittersalz, welches bei gewöhnlicher Temperatur aus wässriger Lösung krystallisirt, enthält 7 Moleküle Wasser, kann in grossen rhombischen Prismen erhalten werden, ist aber gewöhnlich klein krystallisirt, die Krystalle sind farblos, durchscheinend. Es hat 1·685 spec. Gew. (Schiff), ist geruchlos, schmeckt kühlend salzig-bitter, verliert in trockner Luft wenig Wasser, beginnt bei 30° Wasser abzugeben, zerfällt bei 52° auf einmal zu einem weissen Pulver mit 6 Mol. Wasser, giebt über 52° sehr langsam steigend erhitzt noch 4 Mol. Wasser ab, bis bei 132° das sechste entweicht, ein Salz mit einem Molekül Wasser, wie Kieserit zusammengesetzt, entsteht. Erst über 200 bis 238° wird es ganz wasserfrei. Ueber concentrirter Schwefelsäure stehend verliert es 5 Mol. Wasser. Da das Bittersalz sein Wasser in verhältnissmässig nicht hoher Temperatur verliert, so schmilzt es beim Erhitzen nicht in seinem Krystallwasser; aber nachdem es alles Wasser verloren hat, eine weisse, undurchsichtige, bitter schmeckende Masse von 2·628 spec. Gew. (Filhol) geworden ist, schmilzt diese in starker Glühhitze und verliert einen Theil, in kleineren Mengen im Gebläsefeuer erhitzt, alles Schwefeltrioxyd ( $\text{MgSO}_4 = \text{MgO} + \text{SO}_3$ ), es hinterbleibt Magnesiumoxyd (Boussingault, Fresenius). Auch beim Glühen mit Kohle zusammen giebt es unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd Magnesiumoxyd ( $\text{MgSO}_4 + \text{C} = \text{CO} + \text{SO}_2 + \text{MgO}$ ).

Krystallisirtes Bittersalz löst sich rasch in Wasser, ist aber als Salz mit 7 Mol. Krystallwasser nur bis 21° gelöst (Löwel), darüber hinaus enthält die Lösung ein wasserärmeres Salz. Beim Lösen kühlt sich die Lösung ab, für 85 Th. Salz und 100 Th. Wasser sank die Temperatur von 11·1° auf 3·1°, also um 8° (Rüdorff);

die Lösung reagirt neutral. Wasserfreies geglühtes Salz löst sich dagegen sehr viel langsamer in Wasser, es zerfällt auch zuvor in ein zartes Pulver. In der Lösung des krystallisirten Bittersalzes sind für 100 Th. Wasser nach Löwel

|        |      |                                  |
|--------|------|----------------------------------|
| bei 0° | 10°  | 20°                              |
| 26·0   | 30·9 | 35·6 Th. $\text{MgSO}_4$ gelöst; |

nach Mulder lösen 100 Th. Wasser von wasserfreiem Bittersalz

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| bei 0° = 26·9 Th. | bei 60° = 55·0 Th. |
| 10° = 31·5 "      | 70° = 59·6 "       |
| 20° = 36·2 "      | 80° = 64·2 "       |
| 30° = 40·9 "      | 90° = 68·9 "       |
| 40° = 45·6 "      | 100° = 73·8 "      |
| 50° = 50·3 "      | 108·4° = 77·9 "    |

Bei 108·4° siedet die gesättigte wässrige Lösung. Die specifischen Gewichte der wässrigen Lösung sind nach Gerlach bei 15°:

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| bei 1 Proc. $\text{MgSO}_4$ = 1·0103 | bei 1 Proc. $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ = 1·005 |
| 5 " " = 1·0515                       | 5 " " = 1·026  |
| 10 " " = 1·1053                      | 10 " " = 1·051   |
| 15 " " = 1·1622                      | 15 " " = 1·076   |
| 20 " " = 1·2221                      | 20 " " = 1·102   |
| 25 " " = 1·2847                      | 25 " " = 1·130   |
|                                      | 30 " " = 1·156   |
|                                      | 35 " " = 1·187   |

Eine siedend concentrirte Lösung bleibt, wenn sie in verschlossenen Gefäßen erkaltet, leicht übersättigt (S. 107), aber manchmal scheiden sich daraus nach Tagen und Monaten milchweisse, monokline Krystalle mit 6 Mol. Wasser aus, zugleich hexagonale Tafeln mit 7 Mol., so dass also das Magnesiumsulfat dimorph erscheint. Ein monoklines Salz mit 6 Mol. Wasser scheidet sich auch neben dem mit 7 Mol. aus Lösungen aus, welche bis zur Krystallhaut verdampft über 25 bis 30° stehen bleiben (Haidinger), und ein anderes mit 12 Mol. Wasser wird aus unter 0° abgekühlten gesättigten Lösungen ausgeschieden.

In Weingeist ist Bittersalz unlöslich, in verdünnter Salzsäure löslicher als in Wasser, in concentrirter Salzsäure löst es sich, aber beim Zuleiten von Wasserstoffchloridgas scheidet es sich aus der Lösung wieder aus. Von krystallisirtem Salz wird Wasserstoffchloridgas unter Zerfliessen nach Maassgabe des darin enthaltenen Wassers absorbirt; beim Verdampfen einer Lösung von wasserfreiem Sulfat in Schwefelsäure von 1·7 spec. Gew. hinterbleibt Magnesiumhydrosulfat,  $\text{MgH}_2(\text{SO}_4)_2$ , in kleinen Prismen, beim Erkalten einer Lösung von wasserfreiem Sulfat



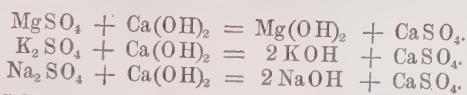
in siedender Schwefelsäure ein übersaures Salz,  $\text{MgH}_6(\text{SO}_4)_4$ , in kleinen glänzenden Tafeln (C. Schulz).

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet das Magnesiumsulfat Doppelsalze, die gewöhnlich beim Verdunsten und Erkalten ihrer gemischten wässrigen Lösungen auskrystallisiren, beim Sieden der Soolen auftreten, zum Theil in Salzlagern vorkommen, so im Stassfurter Abraumsalz der Pikromerit,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und der Astrakanit,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , von denen der erstere in wasserhellen, kurzen, monoklinen Prismen, der letztere in durchscheinenden, weissen bis röthlich-weissen Stücken gefunden wird. In den Borsäure-Fumarolen Toscanas, namentlich den borsäureärmeren zu Sasso und Aquaviva, fand O. Popp ein Ammonmagnesiumsulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

b) Trocknes Bittersalz, *Magnesia sulfurica sicca*. Krystallisirtes Bittersalz soll so lange an einem mässig warmen Orte liegen, bis es  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts verloren hat, dann durch ein Sieb geschlagen werden. So dargestellt ist es ein feines, weisses Pulver, das als *Pulvis magnesia sulfuricae* dispensirt werden soll; es ist ein 3 bis 4 Mol. Wasser enthaltendes Sulfat, von den 51.2 Proc. Wasser des krystallisirten Salzes sind etwa 50 Proc. entwichen. Da es aus feuchter Luft wieder Wasser aufnimmt, muss es gut verschlossen aufbewahrt werden.

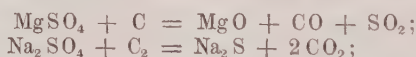
Zu erkennen ist Magnesiumsulfat an seinen physikalischen Eigenschaften und an den Reactionen, welche es wie alle Magnesiumsalze (S. 305) und Sulfate (I. 407) giebt; seine Menge berechnet sich aus der des Bariumsulfats, oder der des Magnesiumpyrophosphats, welche aus einer gewogenen Menge des Salzes dargestellt wurden (I. 407 und II. 306): 100 Th. Bariumsulfat = 51.5 Th.  $\text{MgSO}_4$ , oder 105.58 Th.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 100 Th. Magnesiumpyrophosphat = 108.1 Th.  $\text{MgSO}_4$ , oder 221.62 Th.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Zu prüfen ist Magnesiumsulfat auf Kalium- und Natriumsulfat: Ihre Nachweisung gründet sich darauf, dass sowohl sie, wie das Magnesiumsulfat beim Zusammenreiben mit Kalk und wässrigem Weingeist zersetzt werden, unlösliches Magnesiumhydroxyd und Calciumsulfat, lösliches Kalium- und Natriumhydroxyd entstehen, und in Folge dessen die filtrirte Lösung alkalisch reagiren wird:



Wird 1 g Calciumhydroxyd, welches durch Auswaschen mit Wasser von Alkali vollständig befreit und wieder getrocknet sein muss, mit 1 g des zu prüfenden Bittersalzes fein zusammengerieben, das Gemenge in eine Mischung von 5 cbcm 90procentigen Weingeist und 5 cbcm Wasser geschüttet, das Gemisch während  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden öfter umgeschüttelt, dann mit 20 g absolutem Weingeist versetzt, um etwas gelöstes Calciumoxyd zu fällen, nach einiger Zeit durch ein mit absolutem Weingeist befeuchtetes Filter filtrirt und zum Filtrat 2 g Curcumatinetur (aus 1 Th. Wurzeln mit 10 Th. Weingeist bereitet) gesetzt, so wird die Mischung, wenn Alkalisulfate nicht zugegen waren, citronen-

gelb erscheinen, dagegen bei  $\frac{1}{4}$  Proc. wasserfreiem Alkalisulfat schwach orange-roth, bei  $\frac{1}{2}$  Proc. schön roth, bei 1 Proc. tief blutroth, fast undurchsichtig sein (Biltz). Will man das Filtrat mit rothem Lackmuspapier auf alkalische Reaction prüfen, so muss zuvor nach Zusatz von Wasser sein Weingeist verdampft werden. Anstatt des Calciumhydroxyds kann Bariumhydroxyd genommen werden; die wässrige Lösung des Bittersalzes wird mit überschüssigem Barytwasser vermischt, erwärmt, das entstandene Bariumsulfat nebst Magnesiumhydroxyd abfiltrirt, aus dem erwärmten Filtrat mit Kohlendioxydgas das überschüssige Bariumhydroxyd als Carbonat gefällt, und das von ihm Abfiltrirte mit rothem Lackmuspapier geprüft: Enthielt das Bittersalz Alkalisulfate, so ist Alkalicarbonat gelöst, das Lackmuspapier wird gebläuet. — Die Prüfung, welche die Pharm. germ. auf Alkalisulfate anzustellen empfiehlt, ist unbrauchbar. Sie lässt 1 Th. Bittersalz mit 3 Th. Bariumcarbonat und einer hinreichenden Menge Wasser kochen, darauf filtriren und verlangt nun, dass das Filtrat nicht alkalisch reagiren soll. Allerdings zersetzen sich hierbei Magnesiumsulfat und eventuell die Alkalisulfate mit Bariumcarbonat, es entstehen unlösliches Bariumsulfat und Magnesiumcarbonat, eventuell lösliches Alkalicarbonat, letzteres ist an der alkalischen Reaction der filtrirten Lösung zu erkennen: allein da hierbei gleichzeitig auch Magnesiumhydrocarbonat entsteht, welches selbst nach längerem Sieden der Mischung nicht ganz zersetzt wird und gelöst bleibt, seine Lösung auch alkalisch reagirt, so ist also eine alkalische Reaction des Filtrats kein Beweis für die Gegenwart von Alkalicarbonaten. Allenfalls könnte ihre Anwesenheit daran erkannt werden, dass das Filtrat durch Magnesiumsulfatlösung gefällt wird, da nur Alkalicarbonate hier weisses basisches Magnesiumcarbonat fällen könnten. — Die Prüfung des Magnesiumsulfats auf Alkalisulfate ist auch in der Weise auszuführen, dass man 2 Th. des zu prüfenden Salzes entwässert mit 1 Th. Holzkohlenpulver gemischt in einem bedeckten Porcellantiegel glühet, wobei in Wasser unlösliches Magnesiumoxyd, bei Gegenwart von Alkalisulfaten auch in Wasser lösliche Alkalisulfide entstehen:



gibt daher ein wässriger Auszug der geglühten Masse die Reactionen auf lösliche Metallsulfide (I. 363), färbt er sich also mit Nitroprussidnatriumlösung violettblau, oder giebt er mit Salzsäure vermischt Wasserstoffsulfidgas, das an der Schwärzung eines darüber gehaltenen Bleipapierstreifens zu erkennen ist, so waren Alkalisulfate in dem Bittersalz enthalten.

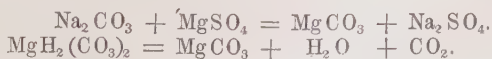
Ferner ist Bittersalz zu prüfen: Auf Ammoniumsalze: Es darf beim Zusammenreiben mit Natronlauge kein Ammoniak entwickeln; auf Calciumsalze: Aus der Lösung darf nach Zusatz von nicht zu wenig Ammoniumchlorid durch Ammoniumoxalat kein Calciumoxalat, oder aus der erwärmten Lösung nach Ammoniumchloridzusatz durch Ammoniumcarbonat kein Calciumcarbonat ausgefällt werden; auf Aluminium: Der in der Sulfatlösung durch Ammoniak erzeugte Niederschlag von Magnesiumhydroxyd würde sich nicht ganz in Ammoniumchlorid lösen, sobald ihm bei Gegenwart von Aluminiumsalzen auch Aluminiumhydroxyd beigemengt wäre; dies löste sich erst in Kalilauge und würde aus der Lösung wieder durch Ammoniumchlorid gefällt (S. 274); auf Eisen: Es würde an der rothen Färbung der mit wenig Salpetersäure gemischten und erwärmten Magnesiumsulfatlösung durch Kaliumsulfoeyanat erkannt werden; auf Blei, Kupfer: Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung darf durch Wasserstoffsulfidgas nicht gebräunt und gefällt werden; auf Zinksulfat (mit dem das Magnesiumsulfat seines gleichen Aussehens wegen wohl verwechselt worden ist): Magnesiumsulfatlösung darf durch Zusatz von Ammo-

niumhydrosulfid kein weisses Zinksulfid ausscheiden; auf Chloride: Silbernitrat darf die Lösung nicht trüben, kein Silberchlorid fallen.

Magnesiumsulfat wird in der Medicin als abführend wirkendes Medicament viel gebraucht, dient in der chemischen Analyse als Reagens, in der Technik zur Darstellung anderer Magnesiumverbindungen, als Appretur leichter baumwollener Gewebe, zum Färben von Wolle mit Anilinfarben, da diese bei Gegenwart von Magnesiumsulfat unlösliche Verbindungen bilden, welche der Einwirkung von Soda und Seife widerstehen; es dient zur Gewinnung von Permanentweiss aus Bariumchlorid, in der Telegraphie zur Herstellung constanter Batterien; der Kieserit findet viele Verwendung auch zur Appretur, in der Landwirthschaft als Düngemittel, als Ersatz für Gyps, zur Schwefelsäurefabrikation, da er beim Glühen mit Kohle Schwefeldioxyd liefert (S. 321), zur Fabrikation von Kaliumsulfat (S. 48) und Glaubersalz (S. 105).

Magnesiumcarbonat (Kohlensaures Magnesium),  $\text{MgCO}_3$ ,  $= \text{O}_2 \text{Mg.CC}$ , ist das neutrale Salz der Kohlensäure. Es kommt in der Natur als Magnesit und Talkspath, in Verbindung mit Calciumcarbonat als Dolomit, Bitterspath, mit Calcium-, Eisen- und Mangancarbonat als Braunspath vor (S. 218). Magnesit namentlich findet sich in festen, amorphen, nierförmigen, auch derben und rissigen Massen mit erdigem bis muschligem Bruch von 2·9 bis 3 spec. Gew. stellenweis in grossen Lagern, häufig in Steiermark, besonders rein bei Frankenstein, Reichenstein und Baumgarten in Schlesien; Talkspath, welcher zuweilen in kleinen Rhomboëdern auftritt, ist weit seltener. In fast allen natürlich vorkommenden Calciumcarbonaten ist ein geringer Theil des Calciums durch Magnesium vertreten, in allen S. 218 genannten Kalken, kalkhaltigen sedimentären Gesteinen, Calciumcarbonat enthaltenden Wässern, Absätzen, auch in Aschen von Pflanzen und Thieren ist Magnesiumcarbonat, wenn auch immer in kleinerer Menge, nicht selten.

Auch künstlich ist Magnesiumcarbonat zu erhalten. Als weisses, aus mikroskopisch kleinen Rhomboëdern bestehendes sandiges Pulver lässt es sich nach Sénarmont beim Erhitzen eines Gemenges von Natriumcarbonat und Magnesiumsulfat auf 160 bis 175°, oder durch Erhitzen einer Lösung von Magnesiumhydrocarbonat auf 155° gewinnen:



Es ist ein weisses Pulver von 3·056 spec. Gew., das schon beim Sieden mit Wasser etwas Kohlendioxydgas, mehr beim

Erhitzen verliert, aber selbst bei heftigstem Glühen nicht alles Kohlendioxyd abgibt; es löst sich nicht leicht in verdünnten Säuren, leicht in kohlensäurehaltigem Wasser, besonders reichlich in diesem unter hohem Druck.

Es sind verschiedene Magnesiumcarbonathydrate bekannt. Die Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser, welche Magnesiumhydrocarbonat enthält, scheidet beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur oder bis  $50^{\circ}$  weisses Carbonat aus,  $\text{MgCO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ , je niedriger dabei die Temperatur gehalten wird, um so mehr bilden sich Krystalle eines anderen Carbonats,  $\text{MgCO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ ; beide verlieren schon beim Trocknen leicht Kohlendioxyd und werden basische Carbonate.

Werden Magnesiumsalzlösungen mit Alkalicarbonatlösungen vermischt, so scheiden sich neutrale oder basische wasserhaltige Magnesiumcarbonate als weisse Niederschläge aus. Ihre Zusammensetzung ist von dem Verhältniss der beiden Lösungen zu einander, ihrer Concentration und Temperatur abhängig, ist je nach der Dauer ihrer Berührung mit der Flüssigkeit, der Menge und Temperatur des für sie verwendeten Waschwassers, der Temperatur, bei der sie getrocknet wurden verschieden, auch nicht ganz übereinstimmend bei Verwendung von Kaliumcarbonat statt Natriumcarbonats.

Tropft man vorsichtig wenig Natriumcarbonatlösung in wässrige Magnesiumsulfatlösung, so verschwindet der Niederschlag beim Umrühren um so länger, je niedriger die Temperatur ist; aus der bei  $0^{\circ}$  mit Natriumcarbonat bis zur bleibenden Trübung versetzten Lösung scheiden sich beim Stehen Krystalle ab,  $\text{MgCO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  (s. oben). In dieselbe Verbindung geht allmählig das Salz  $\text{MgCO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  über, welches aus überschüssiger Magnesiumsulfatlösung durch Natriumcarbonat bei 18 bis  $20^{\circ}$  gefällt wird (Nörgaard). Wird dagegen Magnesiumsulfatlösung mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung gemischt und die Mischung so lange gekocht, bis der anfangs flockige Niederschlag feinkörnig zu werden beginnt, wird dieser darauf abfiltrirt noch zwei Male mit Wasser gekocht, so ist wasserhaltiges basisches Magnesiumcarbonat  $\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , entstanden (Fritzsche).

Beim Mischen der Lösungen gleicher Moleküle Magnesiumsulfat und Alkalicarbonat werden ebenfalls wasserhaltige basische Magnesiumcarbonate gefällt, das dabei frei werdende Kohlendioxyd entweicht aber nicht, sondern bildet Magnesiumhydrocarbonat, das gelöst bleibt, ein nicht unbedeutender Theil des Niederschlages wird auch beim Waschen mit Wasser





denen sie sehr locker und leicht erhalten werden kann. Mehr oder weniger sind diese Wege allerdings noch Fabrikgeheimnisse. Im Allgemeinen hat man bei ihrer Darstellung aber dafür zu sorgen, dass anfangs ein dichter Niederschlag entsteht, der vollständig ausgewaschen erst in den lockeren Zustand gebracht wird, und dass der Niederschlag sich während des Lockerns und Trocknens nicht zu weit zersetzt.

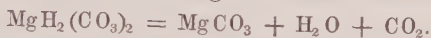
Eine wässrige Lösung von krystallisirtem Magnesiumchlorid von 1.25 spec. Gew., die, wenn sie eisenhaltig sein sollte, vorher mit etwas Natriumsulfid zur Fällung ihres Eisens als Sulfür versetzt und filtrirt wird, kommt in einem Bottich allmählig mit einer Lösung von krystallisirter Soda von 1.2 spec. Gew. unter tüchtigem Umrühren zusammen, so dass nur eine kleine Menge Magnesiumchlorid unzersetzt bleibt. Nach 24 Stunden wird der anfangs sehr voluminöse, später dichter werdende Niederschlag auf Leinen gesammelt, von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser so vorsichtig übergossen, dass er dabei nicht aufgerührt wird und das Wasser langsam hindurchsickern kann. Darauf wird der Niederschlag mit nicht zu schweren Stampfen gelinde zusammengedrückt, man lässt wieder Wasser hindurchfliessen, und wiederholt das Stampfen und Auswaschen, bis der Niederschlag rein, das ablaufende Waschwasser chlorfrei ist. Nun wird ersterer in grosse kupferne Kessel gebracht, hier mit dem 25fachen seines Volumens Wasser zusammen ziemlich rasch auf etwa 60° erhitzt, wobei der Niederschlag anfängt sich unter Aufsteigen von etwas Kohlendioxydgas zu verdicken. Sobald sich auf der Oberfläche der Mischung eine kräuselnde Bewegung zeigt, wird das Feuer entfernt und der Inhalt des Kessels rasch auf leinene, in grossen Seihekästen ausgespannte Tücher gebracht. Hier fliesst das Wasser ab, zu gleicher Zeit aber geht die Kohlendioxydentwicklung durch theilweise Zersetzung des Carbonats fort, und durch dieses Entweichen des Gases wird der Niederschlag gelockert, wie Brotteig während des Gährens. Man hat nur darauf zu achten, dass der Niederschlag nicht zu stark im Kessel erhitzt wird, so dass hier schon Kohlendioxydgas entweicht, die Kohlendioxydentwicklung muss beim Erwärmen im Kessel eben beginnen, in den Seihekästen stattfinden und zu Ende gehen. Nachdem das Magnesiumcarbonat erkaltet ist, wird es mit einem kupfernen Draht in vierseitige Stücke von 1.5 dm Länge und 1 dm Höhe und Breite geschnitten, diese werden an der Luft, zuletzt an einem mässig warmen Orte getrocknet, dann abgeschabt und in Kisten zu 12 bis 25 Kg verpackt versandt.

In einigen Fabriken wird *Magnesia alba* aus Dolomit nach

einem von Pattinson angegebenen Verfahren dargestellt, welches darauf beruht, dass beim Einwirken von Kohlendioxydgas unter hohem Druck auf mit Wasser übergossenen Dolomit zuerst das Magnesiumcarbonat sich als Hydrocarbonat löst, das Calciumcarbonat bei richtiger Behandlung unverändert und ungelöst bleibt:



In einer Fabrik zu Washington bei Newcastle wird der Dolomit fein gepulvert mit Wasser in einen horizontal liegenden Cylinder eingeschlossen, in dem er durch eine mechanische Vorrichtung umgerührt werden kann, und in den Cylinder aus Marmor und Salzsäure entwickeltes, oder durch Verbrennen von Koaks erhaltenes Kohlendioxydgas unter einem Druck von 5 bis 6 Atmosphären eine bestimmte, durch Erfahrung festgestellte Zeit geleitet. Darnach wird die kalkfreie Magnesiumhydrocarbonatlösung vom Calciumcarbonat abgelassen, in vertikal stehende Cylinder gebracht und durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt, so dass sich Magnesiumcarbonat ausscheidet:



Das gefüllte Magnesiumcarbonat wird dann gleich bei diesem Erhitzen in basisches Carbonat verwandelt, gesammelt, wie vorhin mit Wasser abgewaschen und weiter behandelt. In gleicher Weise wird nach R. Otto das Präparat aus gebranntem Dolomit in einer Fabrik zu Bad Nauheim in Hessen dargestellt.

Magnesia alba kommt im Handel in sehr leichten, weissen Stücken von oben angegebenen Dimensionen, oder in Bruchstücken derselben vor, die ein sehr weisses, lockeres, leichtes, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver geben. Nur wenn sie nach der Fällung einige Tage in der Flüssigkeit verblieb, ist sie dichter und, wie unter dem Mikroskop zu erkennen ist, deutlich krystallinisch. Sie verliert beim Erhitzen Kohlendioxyd und Wasser, Magnesiumoxyd hinterbleibt, auch bei anhaltendem Kochen mit Wasser giebt sie Kohlendioxyd ab, wird ein immer basischeres Carbonat. Dabei ist sie wenig löslich; sie bedarf zur Lösung 5071 Th. Wasser von 15° (Kremers), die Lösung reagirt, ebenso wie mit Wasser befeuchtete Magnesia selbst, schwach alkalisch; in Weingeist ist sie unlöslich, in Säuren als Salz leicht löslich, auch in den wässrigen Lösungen vieler Salze, z. B. von Alkalicarbonaten, Kaliumchlorid, -sulfat, -nitrat, Borax, Ammoniumsalzen unter Bildung von löslichen Doppelsalzen. Eine Lösung von Magnesia alba in kohlensäurehaltigem Wasser enthält Magnesiumhydrocarbonat,  $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ ; es kann wegen seiner leichten Zersetzbarkeit beim Erwärmen

(s. oben) nicht fest erhalten werden, auch nicht bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung; diese selbst aber, durch Lösen von 1 Th. Magnesia alba in 50 Th. Wasser und dem dazu nöthigen zuzuleitenden Kohlendioxyd erhalten, war früher in der Pharm. Boruss. Ed. VI. aufgenommen, Aqua magnesiaae carbonicae genannt, sie wird jetzt in Mineralwasserfabriken dargestellt.

Zu erkennen ist Magnesia alba an ihren physikalischen Eigenschaften; Magnesium ist in ihrer Lösung in Salz- oder Schwefelsäure wie S. 305 angegeben, Kohlendioxyd darin wie Bd. I. 731 angegeben nachzuweisen und zu bestimmen. Ihre richtige Zusammensetzung ergibt sich bei sonstiger Abwesenheit fremder Stoffe daraus, dass sie bei gelindem Glühen etwa 40 Proc. Magnesiumoxyd hinterlässt. Zu prüfen ist sie auf Alkalichloride und Alkalisulfate: Der beim Schütteln des Präparats mit Wasser erhaltene, filtrirte Auszug darf beim Verdampfen kaum einen Rückstand hinterlassen, oder nach Zusatz eines Tropfens Salpetersäure weder durch Silbernitrat, noch durch Bariumnitrat getrübt werden: auf Calciumcarbonat: Der wässrige Auszug des geglüheten Präparates wird wie der von gebrannter Magnesia erhaltene, mit Ammoniumoxalat auf Calcium geprüft (S. 316); oder es werden nach Biltz 13 cg Magnesia in 1 cbcm Wasser und 15 Tropfen Salzsäure gelöst, nach dem Austreiben des Kohlendioxyds durch Erwärmen mit einer Lösung von 79 cg Ammoniumchlorid in 20 cbcm Wasser versetzt und schliesslich 4 cbcm Ammoniumoxalatlösung (1 : 20) zugesetzt, wodurch keine Trübung durch ausscheidendes Calciumoxalat eintreten darf; auf Eisen, Zink, Blei, Kupfer ist die unter Kohlendioxydentwicklung erfolgende Lösung des Präparates in verdünnter Schwefelsäure wie eine Lösung von Magnesiumsulfat zu prüfen (S. 324).

Anwendung findet weisse Magnesia als Medicament gegen Magensäure, bei Verdauungsstörungen, als gelinde abführend wirkendes Mittel, sie wird zur Darstellung anderer Magnesiumpräparate verwendet, ist ein Bestandtheil einiger medicinischer Pulver, z. B. des Kinderpulvers, Pulvis magnesiaae cum rheo, Milchpulvers, Pulvis galactopaeus, einiger Zahn- und Putzpulver. Der natürlich vorkommende Magnesit dient ganz besonders zur Darstellung von Magnesiumpräparaten, auch von Kohlendioxydgas für die Fabrikation künstlicher Mineralwässer und moussirender Getränke.

Mit Schwefel verbindet sich Magnesium zu Magnesiumsulfid,  $\text{MgS}$ ; das gelingt bei starkem Glühen einer Mischung von Magnesiumfeile und Schwefel in Schwefeldampf (Parkinson); es entsteht ferner beim Glühen von Magnesiumoxyd in Kohlenstoffschwefeldampf unter Kohlendioxydentwicklung ( $2\text{MgO} + \text{CS}_2 = 2\text{MgS} + \text{CO}_2$ ), aber nicht beim Glühen von Magnesiumsulfat mit Kohle (S. 321). Es ist eine braunschwarze, poröse Masse, die schon an der Luft unter Wasserstoffschwefelentwicklung, auch beim Erhitzen, sich in Magnesiumoxyd verwandelt, sich in Wasser mit gelber Farbe unter Zersetzung löst ( $2\text{MgS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{SH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ ) [Reichel]. Das hierbei entstehende



Magnesiumhydrosulfid,  $\text{Mg}(\text{SH})_2$ , bildet sich auch beim Einwirken von Wasserstoffsulfidgas auf unter Wasser vertheiltes Magnesiumhydroxyd ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{S} = \text{Mg}(\text{SH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) (Berzelius, Pelouze). Es sind Magnesiumsulfid und Magnesiumhydrosulfid nicht in der Pharmacie und Medicin gebräuchlich.

## Zink. Zincum.

Žn. 65.

Das zweiwerthige Metall Zink gehört nicht zu den lange bekannten Metallen, aber eine viel gebrauchte Legirung desselben mit Kupfer, das Messing, ist schon im hohen Alterthum bekannt gewesen, ohne dass man darin ausser Kupfer noch ein besonderes Metall vermuthet hätte; mit Kupfer, Zinn u. a. Metallen legirt ist Zink in Münzen aus Nero's, Hadrian's und Trajan's Zeiten gefunden worden. Das Zink ist bei ausführlichen Untersuchungen über Messingbereitung entdeckt. Auf letztere deutet Aristoteles im 4. Jahrhundert v. Chr. hin, wenn er anführt, dass mossinöisches Erz glänzend und hell sei, nicht, weil dem Kupfer Zinn zugesetzt werde, sondern weil eine bei den Mossinöiern am schwarzen Meere vorkommende Erde damit zusammengeschmolzen werde. Wahrscheinlich ist das Wort Messing oder Mössing aus dem Namen „Mossinöisches Metall“ entstanden. Lange hielt man es für gefärbtes Kupfer; *χαλκος* bei den Griechen, *aës* bei den Römern bedeutete sowohl Kupfer als Messing. Eine erdige Substanz sollte es sein, welche das Kupfer gelb färbte, sie wurde von Dioscorides *καδμεία*, von Plinius *cadmia*, von Zosimus im Anfange des 5. Jahrhunderts n. Chr. *tutia* oder *tuthia*, von arabischen Schriftstellern *climia* genannt, woraus *calimia* und *lapis calaminaris* für das zur Gewinnung des Messings angewandte Mineral Galmei entstanden ist. Mit dem Namen *cadmia* bezeichnet übrigens Plinius auch das bei der Messingbereitung sich im Ofen ansetzende Zinkoxyd, den sogenannten Ofenbruch (*cadmia fornacum*), und Agricola wusste in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts, dass sowohl mit Galmei, wie mit diesem Ofenbruch das Kupfer in Messing verwandelt werden könne; er sah letzteres als eine Mischung von Kupfer und Galmei an, später von Kupfer mit einer aus Galmei ausschmelzenden Substanz.

Erst im 15. Jahrhundert kommt bei Basilius Valentinus und Paracelsus der Name Zink vor. Während ersterer damit wahrscheinlich ein Erz bezeichnet, versteht letzterer dar-

unter ein eigenthümliches, doch nicht weiter von ihm beschriebenes Metall; noch im 16. Jahrhundert wird mit dem Namen häufig ein Zinkerz oder ein anderes Metall, namentlich Wismuth belegt. Libavius scheint zuerst wirklich Zink gehabt zu haben. Er berichtet 1597 über ein in Ostindien vorkommendes besonderes Zinn, das er durch holländische Freunde erhalten hatte und beschreibt seine Eigenschaften so genau, unter anderem, dass es beim Erhitzen an der Luft verbrenne und sich dabei eine Art Pompholix (unreines Zinkoxyd) bilde, dass man daraus auf Zink schliessen darf. Doch währte die Unsicherheit über das Verhältniss des Galmeis zum Zink während des 17. Jahrhunderts fort. Wohl hielt am Ende desselben Glauber den Galmei für das Erz des Zinks, es meinte Kunkel, dass bei seiner Verwendung zur Messingbereitung sein metallischer Theil in das Kupfer übergehe; aber erst Stahl sprach es 1718 bestimmt aus, dass der Galmei dabei Zink ausscheide und dieses sich mit dem Kupfer vereinige. Als bald wurde die Darstellung des Zinks aus Galmei versucht; nach einem geheim gehaltenen Verfahren wollte es Henkel 1725 gewonnen haben, 1742 stellten es von Swab, 1746 Marggraf durch Reduction des Galmeis in geschlossenen Gefässen dar, seit 1730 scheint seine Gewinnung im Grossen in England stattgefunden zu haben, die grossen Zinkwerke von Bristol wurden 1747 von Champion errichtet. Das erste Zinkwerk auf dem Continent aber wurde 1807 von Dony bei Lüttich begründet, das erste in Amerika in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts im Staate Wisconsin.

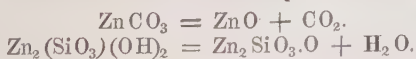
Der Name Zink kommt von Zinken oder Zacken, weil es sich in den Zinköfen zackenförmig ansetzt; der von Boyle dafür in England eingeführte, noch jetzt öfter gebrauchte Name Spelter oder Spiauter ist indischen Ursprungs und wird dem indischen Zink vorzugsweise gegeben.

Gediegenes Zink kommt in der Natur kaum vor, es soll bei Victoria in Australien gefunden worden sein. Auch sind Zinkerze nicht so sehr verbreitet, kommen aber doch stellenweis in grösseren Massen vor. Vor Allen ist der am längsten bekannte Galmei hervorzuheben, unter dem man im bergmännischen Sinne Zinkspath, Kieselzinkerz und Willemit versteht. Zinkspath oder Smithsonit,  $\text{ZnCO}_3$ , erscheint selten in kleinen Rhomboëdern, viel häufiger in derben, nierförmigen, traubigen Aggregaten auf Gängen, in Lagern und Drusenräumen, am gewöhnlichsten in Kalkstein und Dolomit bei Aachen, in Belgien, bei Tarnowitz in Oberschlesien, Wiesloch in Baden, in Spanien, Sibirien, an mehreren Orten Grossbritanniens und Nordamerikas, nicht selten mit grösseren Mengen von Carbonaten des Eisens,

Mangans, Magnesiums und Calciums gemengt; Kieselzinkerz oder Kieselgalmei,  $\text{Zn}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$ , ist ein häufiger Begleiter des vorhergehenden Zinkspaths, findet sich rhombisch krystallisirt, zu Drusen und traubigen Gruppen vereinigt, besonders in derben, dichten, aber auch stengeligen, faserigen, körnigen und erdigen Massen auf Lagern und in Nestern bei Aachen, Iserlohn, Tarnowitz, Raibl und Bleiberg in Kärnthen; Willemit,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , selten hexagonal krystallisirt, häufiger derb, durchscheinend, ist überhaupt selten bei Aachen, in New Jersey. Dagegen ist Zinkblende,  $\text{ZnS}$ , sehr verbreitet im Harz, in Sachsen, Böhmen, Nordamerika, England; sie krystallisirt in Rhombendodecaëdern, bildet häufig hemiëdrische Formen und Zwillingskrystalle, tritt aber noch öfter in derben Massen von blättriger, strahliger, faseriger Structur in den verschiedensten Farben von grünbraun bis schwarz in Nestern, auf Lagern und Gängen im krystallinischen Schiefergebirge und Uebergangsgebirge, nicht selten zusammen mit Bleiglanz, Schwefelkies und Flussspath auf. Seltener Zinkerze sind Rothzinkerz,  $\text{ZnO}$ , meistens manganoxydhaltig; Franklinit,  $\text{ZnFeO}_4$ , das Zink theilweis durch Eisen und Mangan ersetzt; Zinkspinell oder Gahnit,  $\text{ZnAlO}_4$ ; Voltzit,  $\text{Zn}_5\text{S}_4\text{O}$ ; Zinkblüthe,  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ ; Zinkvitriol,  $\text{ZnSO}_4, 6-7\text{H}_2\text{O}$ .

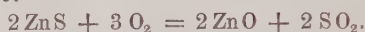
Ausser im Mineralreich kommt Zink spurenweis im Pflanzen- und Thierreich vor, wenigstens ist es von Braun in der Asche eines auf Galmeilagern der Rheinprovinz wachsenden Veilchens, *Viola calaminaria*, in andern Pflanzenaschen von Lechartier gefunden, von Letzterem und Bellamy auch in Menschen- und Kalbsleber, in Ochsenfleisch und Hühnereiern nachgewiesen worden; es findet sich in der Asche von Meerespflanzen, z. B. *Fucus vesiculosus*, *Zostera marina*, es fanden Raoult und Breton in 1 Kg menschlicher Leber 10 bis 76 mg Zink. Nach Lockyer's Spectralbeobachtungen ist es auch in der Atmosphäre der Sonne enthalten.

Zur Zinkgewinnung, welche fabrikmässig betrieben wird, werden Galmei und Zinkblenden verwendet, stellenweis zinkischer Ofenbruch, der sich in Bleiöfen und Eisenhöfen zuweilen in grösserer Menge bildet. Der am längsten schon zu diesem Zwecke verbrauchte Galmei, Zinkspath mit mehr oder weniger Kieselzinkerz, wird zuerst gebrannt, um aus ihnen Kohlendioxyd und Wasser auszutreiben, welche sonst beide später bei der Reduction des gebildeten Zinkoxyds die sofortige Oxydation des entstehenden Zinkdampfs veranlassen würden:



Dies Brennen, durch welches zugleich das Kieselzinkerz

gelockert wird, geschieht entweder in Schachtöfen, in welche der Galmei in grossen Stücken abwechselnd mit dem entzündeten Brennmaterial gebracht wird, und leicht das entstehende Zinkoxyd durch Kohle zu einem kleinen Theil zu Metall reducirt werden kann, oder in Flammöfen, in denen der auf einfachen oder doppelt über einander liegenden Sohlen befindliche feinere Galmei nicht mit dem Brennmaterial, sondern nur mit der Ofenflamme in Berührung kommt, eine Reduction des entstehenden Zinkoxyds durch Kohle, wie bei dem vorhin erwähnten Verfahren also vermieden wird. Ebenso wird Zinkblende in Schacht- und Flammöfen geröstet, damit ihr Schwefel auf Kosten des Sauerstoffs der zutretenden Luft zu Schwefeldioxyd verbrennen kann, Zinkoxyd entsteht:



Dabei ist die gleichzeitige Bildung von Zinksulfat möglichst zu vermeiden ( $\text{ZnS} + 2 \text{O}_2 = \text{ZnSO}_4$ ), da dies bei dem später folgenden Reductionsprocess durch Kohle kein Zink, sondern Zinksulfid giebt ( $\text{ZnSO}_4 + \text{C}_2 = \text{ZnS} + 2 \text{CO}_2$ ), das verloren gehen würde. Das Röstgut wird davon aber nicht zu viel enthalten, wenn es nur zuletzt einer starken Hitze ausgesetzt wurde, bei der etwa entstandenes Sulfat sich wieder in Zinkoxyd und entweichendes Schwefeltrioxyd zerlegt ( $\text{ZnSO}_4 = \text{ZnO} + \text{SO}_3$ ). Häufig wird zu diesem Rösten ein Flammofen benutzt, in dem das entstehende Schwefeldioxydgas mit den Feuergasen in die Luft entweicht; da es aber in der Regel in der Umgebung die Vegetation zerstört, so verwendet man jetzt vielfach einen von Hasenclever und Helbig empfohlenen Flammofen, der mit einem Muffelofen (s. unten) combinirt ist und dadurch gestattet, dass die grössere Menge des entwickelten Schwefeldioxydgases in Bleikammern für Schwefelsäurefabrikation eintreten kann, nur ein geringer Theil in die Luft entweicht.

Sowohl gebrannter Galmei wie geröstete Blende enthalten der Hauptsache nach Zinkoxyd. Nach passender Zerkleinerung werden sie auf Zink verarbeitet, es wird ihr Zinkoxyd durch Kohle in Glühhitze bei Luftabschluss unter Kohlenoxydentwicklung zu Zink reducirt, und dessen Dampf aus geschlossenen Räumen in Vorlagen geleitet, in denen er sich verdichtet. Nur wenn der Galmei viel Kieselzinkerz enthält, wird wohl noch Kalk zugesetzt, um dieses zu zersetzen, dann entsteht aus ihm Calciumsilicat und das durch Kohle zu reducirende Zinkoxyd:

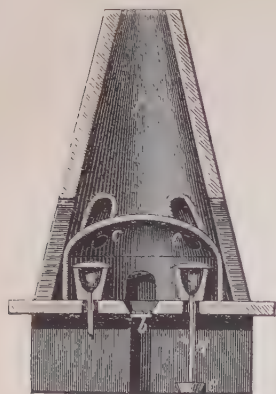


Früher wurden allgemein nach dem englischen Ver-



fahren hohe runde Oefen verwendet, Figur 3, in denen 6 bis 8 Tiegel aus feuerfestem Thon *a* rund um den Feuerraum *b* aufgestellt waren. Sie wurden durch Oeffnungen im Gewölbe *c* mit der Mischung von gebranntem Galmei oder gerösteter Blende und

Fig. 3.



einer mageren, möglichst schieferfreien Steinkohle gefüllt, mit einem Deckel bedeckt, dieser mit Thon aufgekittet. Beim Erhitzen der Tiegel blieb anfangs eine Oeffnung im Tiegeldeckel ungeschlossen, bis daraus blaue Zinkflammen traten; dann wurde sie verschlossen, so dass die Zinkdämpfe durch eine im Tiegelboden befindliche Oeffnung und ein darunter angebrachtes senkrecht stehendes eisernes Rohr *d* entweichen mussten. Diese Oeffnung war anfänglich mit einem Holzstöpsel verschlossen, welcher bald verkohlte und die Zinkdämpfe hindurchliess, die Beschickung aber zurückhielt. Der bei dieser ab-

steigenden Destillation entweichende Zinkdampf verdichtete sich in dem Rohr, flüssiges Zink tropfte in eine darunter stehende eiserne Schale *e*, in der sich Wasser befand und das eintropfende Zink sogleich erstarrte. Der ganze Glühraum befand sich unter der Esse *f*.

Jetzt werden zur Zinkgewinnung zwei andere Methoden befolgt:

a) Die belgische Methode, bei welcher die gebrannten, resp. gerösteten Erze mit Kohle in über einer Feuerung liegenden, von feuerfestem Thon gebrannten Röhren erhitzt werden; sie wird fast ausschließlich in Belgien, Westphalen und Amerika befolgt. Der dazu benutzte Ofen, Figur 4 und 5, ist ein gemauerter Doppelraum mit gesonderten Feuerungen und gemeinschaftlicher Esse, in dem 70 bis 150 Röhren neben und über einander in Reihen liegen können. Die Röhren sind etwa 1.1 m lang bei etwa 15 cm innerem Durchmesser, werden mit einer Mischung von 2 Th. geröstetem Erz und 1 Th. Kohle gefüllt. Sie liegen mit den hinteren, verschlossenen Enden auf Absätzen *a* in der Ofenwand, mit den vorderen offenen auf Stein oder Eisen. In das offene Ende jeder Röhre ist eine conische, 24 cm lange Thonröhre *b* geschoben und mit Thon angekittet, auf diese kommt ein aus Eisenblech gefertigter Kegel *c*, dessen kleinere vordere Oeffnung etwa 2.5 cm Durchmesser hat.

Nach dem Erhitzen der Röhren brennt das bei der Reduction an ihren Oeffnungen auftretende Kohlenoxydgas mit blauer

Flamme; sobald sich aber eine glänzende Verbrennung von entweichenden Zinkdämpfen zeigt, wird auf jede Röhre ein Eisenkegel (alonge) *c* gesteckt, nach etwa 2 Stunden derselbe durch einen anderen ersetzt, nachdem das aus der Thonröhre *b* ausfließende Zink in einen darunter gehaltenen eisernen Löffel gesammelt ist. Das in dem Eisenkegel angesammelte Zinkoxyd wird gesammelt und für die nächste Operation aufbewahrt, das Ab- und Aufstecken von Eisenkegeln etwa alle zwei Stunden

Fig. 4.

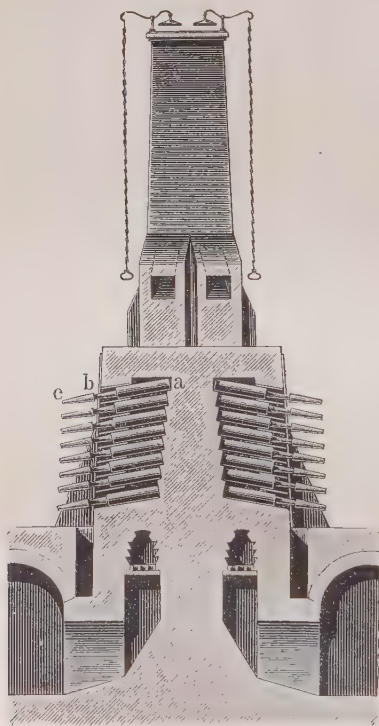
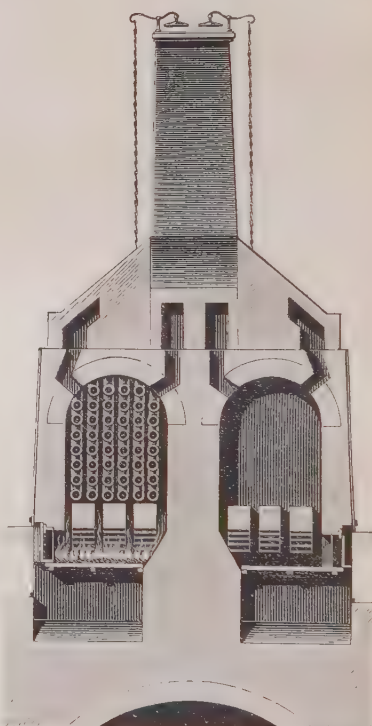


Fig. 5.



wiederholt, bis nach etwa 12 Stunden die Zinkdestillation zu Ende geht, dann die Röhren geleert und von Neuem gefüllt werden.

b) Die schlesische Methode, bei welcher die gerösteten Erze mit Kohle in Muffeln erhitzt werden, die neben einer Feuerung stehen, wird hauptsächlich in Oberschlesien befolgt. Auch hierzu werden Doppelöfen, Figur 6 und 7, benutzt, welche flache Gewölbe haben; sie werden mit 20 bis 30 Muffeln *M* besetzt, die aus einer Thonmasse gefertigt werden, welche für

alkalische Erze möglichst frei von ungebundener Kieselsäure sein muss, für kieselssäurereiche Erze noch eines Zuschlages von Quarzsand bedarf. Sie sind jetzt in der Regel innen glasirt, um das Durchdringen von Zinkdampf gleich anfangs zu verhüten, denn beim Gebrauch werden sie allmählig von selbst gasdicht. Sie stehen zu beiden Seiten der Feuerung. Nachdem

Fig. 6.

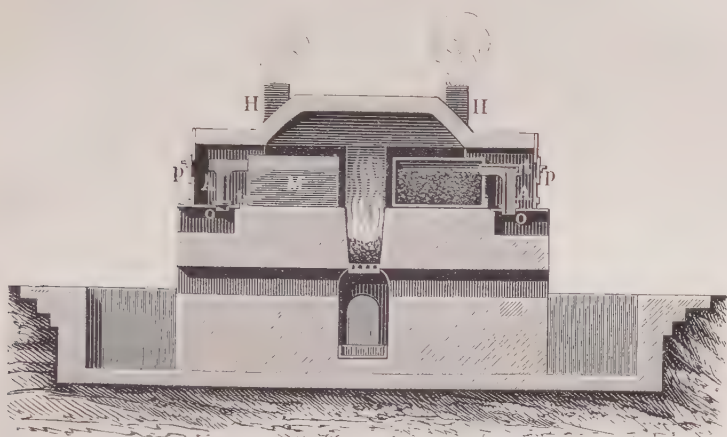
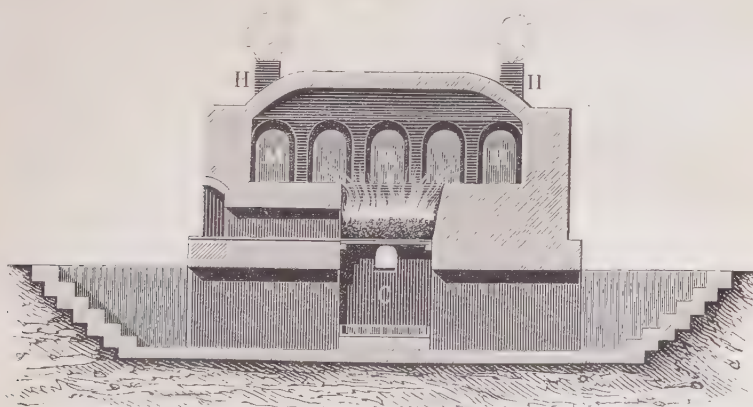


Fig. 7.



sie sämtlich gefüllt eingesetzt sind und der Ofen geheizt ist, entweichen die überdestillirenden Zinkdämpfe durch ein knieförmig gebogenes, 7 bis 8 dm langes Thonrohr *A*, aus dem das verdichtete Metall herabtropft und sich in dem Raum *o* ansammelt. Eine unter der Röhre in der Stirnwand der Muffel

befindliche Oeffnung *t*, welche während der Destillation mit einem Thonstöpsel geschlossen ist, dient dazu die Charge einzutragen und nach beendeter Destillation wieder herauszuziehen. Ebenso wird eine obere Oeffnung im Rohr der Muffel *t* geschlossen, doch ab und zu von *p* aus geöffnet, um mit einem heissen Eisenstabe in das Rohr einzufahren und damit ein Verstopfen desselben durch Zink zu verhüten. Die Feuerungsgase, welche in den Schornstein *H* entweichen, werden in einigen Zinkhütten noch verwendet, um belgische Röhrenretorten zu erhitzen.

Das nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnene Zink, Werkzink, wird entweder gleich geschmolzen und in eiserne Formen zu Platten von 10 bis 15 Kg gegossen, es ist das Kaufzink. Oder es wird umgeschmolzen, zumal wenn es zum Verwalzen dienen soll. Fast immer ist es bleihaltig; beträgt sein Bleigehalt über 1.5 Proc., so ist es zum Verwalzen unbrauchbar, die daraus gewalzten Platten werden rissig. Durch

Fig. 8.

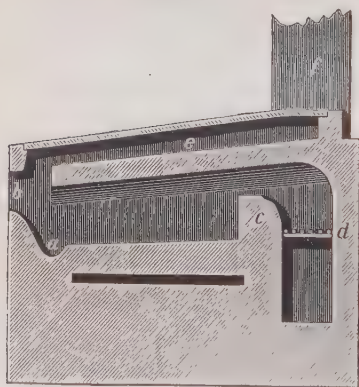
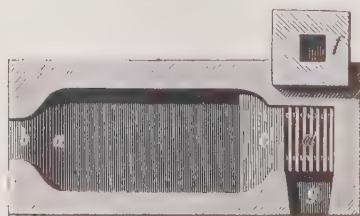


Fig. 9.



das Umschmelzen geht aber das Blei grösstentheils zu Boden, es bleibt nicht gleichmässig mit dem Zink gemischt, es kann dadurch also ein bleiärmeres, fast bleifreies Zink gewonnen werden. Es wird dazu gewöhnlich ein Flammofen, Figur 8 und 9, gebraucht, auf dessen Heerdsohle sich ein Sumpf *a* befindet, durch die Oeffnung *b* werden die Werkzinkplatten in den Ofen gebracht, die Flamme zieht über die Feuerbrücke *c* vom Rostfeuer *d* durch den Kanal *e* in den Schornstein *f*, bei *g* befindet sich das Schürloch. Das geschmolzene Zink wird von oben ab durch *b* ausgeschöpft und gleich in die für das Auswalzen sich eignende Form zu Platten von bestimmtem Gewicht gegossen; enthielt das Zink Blei, so findet sich am tiefsten Theil des Sumpfes das bleireichste Zink, während das darüber befindliche fast bleifrei ist.

Nie ist ein so umgeschmolzenes Zink aber chemisch rein;



es enthält ausser geringen Mengen von Blei noch etwas Zinkoxyd, auch wohl wenig Arsen, Antimon, Cadmium, stets etwas Eisen, Kohle, Spuren von Schwefel. Trotzdem kann es zu den meisten technischen Zwecken, auch zur Darstellung anderer Zinkpräparate verwendet werden, zur Gewinnung der letzteren namentlich deshalb, weil aus seiner Lösung in Säuren alle genannten Metalle bis auf das Eisen durch eine geringe Menge von überschüssigem, ungelöst bleibenden Zink gefällt werden, nur das Eisen daraus besonders zu entfernen ist. Bei einem Arsen- und Antimongehalt kann es freilich nicht zur Wasserstoffentwicklung (I. 193), nicht für den Marsh'schen Apparat (I. 560) verwendet werden, dazu bedarf es einer Reinigung.

Um reines Zink zu erhalten wird das umgeschmolzene käufliche wiederholt mit der Vorsicht destillirt, dass die zuerst übergehenden, eventuell Arsen und Cadmium enthaltenden Dämpfe nicht verwendet werden, auch das Zink nicht ganz überdestillirt. Dazu bedient man sich der englischen Destillationsmethode mit Thonröhren an den Tiegeln (S. 335), oder verwendet Thonretorten, deren Hals möglichst nach unten gerichtet ist, so dass das darin condensirte Zink in eine untergestellte Schale mit Wasser einfließen kann. Es wird dann noch umgeschmolzen, in Formen zu dünnen Stäbchen gegossen in den Handel gebracht. Chemisch reines Zink wird durch Reduction eines vollständig reinen Oxyds mit Kohle erhalten, es entsteht auch nach Rohannon beim Schmelzen eines Gemisches von chemisch reinem Zinkchlorid und Kaliumchlorid mit Natrium ( $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2 = \text{Zn} + 2 \text{NaCl}$ ), durch das Kaliumchlorid wird die Heftigkeit der Reduction gemässigt. Reines krystallisirtes Zink lässt sich leicht elektrolytisch darstellen. Man taucht in eine ammoniakalische Lösung von Zinksulfat als + Elektrode ein Zinkblech, als — Elektrode einen Kupferdraht in Form eines T. Der Strom von 2 Bunsen'schen Elementen bewirkt, dass sich an den Enden des T ein Baum von Zinkkrystallen bildet. Die Krystalle werden mit einer Zange fortgenommen und mit verdünntem Ammoniak gewaschen (J. Myers).

Das bläulichweisse, stark metallglänzende Zink ist härter als Silber, weicher als Kupfer, lässt sich nicht feilen, aber leicht mit einem Hammer zerschlagen, zeigt ein grossblättriges, hakiges, krystallinisches Gefüge, hat im gegossenen Zustande 6·8, im gewalzten 7 bis 7·3 spec. Gew. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur wenig dehnbar, zwischen 100 bis 150° geschmeidig, lässt sich besonders bei 120° hämmern, walzen, strecken, zu Draht ziehen, was 1805 von Sylvester und Hobson in Sheffield entdeckt worden und für seine industrielle Verwendung sehr wichtig

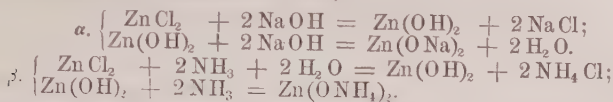
ist. Von allen Metallen dehnt es sich beim Erhitzen am stärksten aus, gegossen von 0 bis 100° im Längendurchschnitt um 1 auf 340, gehämmert um 1 auf 322 (I. 23). Ist es bis fast zum Glühen erhitzt gewesen, so erstarrt es auch bei raschem Erkalten mit blättrigem Gefüge, ist es aber nur eben bis zum Schmelzen erhitzt, so giebt es bei langsamem Erkalten und Abgiessen des noch flüssigen Theils kleine hexagonale Prismen und Pyramiden. Bei 415·3° schmilzt es (Person), bei 1040° siedet es (Deville und Troost) und destillirt bei Luftabschluss über.

Wird Zink bei Luftzutritt erhitzt, so verbrennt es bei wenigstens 505° (Dette) mit bläulichgrünem Licht unter Bildung eines weissen Rauchs von Zinkoxyd (Zinkblumen); dasselbe geschieht, wenn Zinkdrehspäne auf Eisenblech angehäuft mit der Gasflamme erhitzt werden, sie entzünden sich und verbrennen zu Zinkoxyd. In reiner, trockner, kohlendioxydfreier Luft und unter luftfreiem Wasser bleibt Zink unverändert, in feuchter, kohlendioxydhaltiger Luft dagegen, sowie in lufthaltigem Wasser bedeckt es sich mit einem weissen bis aschgrauen Ueberzug, der nach einiger Zeit in basisches Zinkcarbonat,  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , sich verwandelt und das Metall vor weiterer Einwirkung der Luft und des Wassers schützt. In Glühhitze zersetzt es darüber geleiteten Wasserdampf unter Wasserstoffentwicklung um so schneller, je feiner es vertheilt ist.

Feines Zinkpulver lässt sich aus dem Zinkstaub (Zinkmehl, Poussière) erhalten, welcher sich bei der Destillation des Zinks namentlich anfangs bildet und in den Vorsteckbüchsen und den Vorlagen neben dem Zink ansammelt. Er ist ein feines, graues Pulver, ein Gemenge von fein vertheiltem Zink mit 8 bis 10 Proc. Zinkoxyd. Um ihn oxydfrei zu erhalten, braucht man ihn nur mit wenig sehr verdünnter Salzsäure zu übergiessen, welche das Oxyd zuerst löst; der Rückstand wird dann auf einem Filter gesammelt, erst mit Wasser, dann mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet. Für die technische Verwendung dieses Zinkstaubes ist es von Werth, seinen Gehalt an metallischem Zink zu kennen (s. S. 344).

Zu erkennen ist Zink an seinen physikalischen Eigenschaften; seine Verbindungen färben eine Flamme nicht, eine Gasflamme, in welcher Zinksalze glühen, zeigt kein charakteristisches Spectrum, nur das Funkenspectrum des Zinks zeigt eine Anzahl heller Linien in Roth und drei Linien in Blau. Werden Zinkverbindungen auf Kohle mit Soda in der inneren Löthrohrflamme erhitzt, so bildet sich auf der Kohle ein weisser, feuerbeständiger Beschlag von Zinkoxyd, welcher beim Erhitzen gelb, beim Erkalten aber wieder weiss wird, es hinterbleibt auch Zinkoxyd in der Schmelze. Wird das gebildete Zinkoxyd mit Kobaltoxydulnitratlösung befeuchtet in der äusseren Löthrohrflamme geglühet,

so wird es grün, es entsteht Kobaltzinkat,  $\text{CoZnO}_2$ , Rinmann'sches Grün (Unterschied von Aluminium und Magnesium); nur dürfen für diese Reaction zur Erkennung des Zinks nicht auch Zinn- und Antimonoxyd zugegen sein, welche gleichfalls dunkelgrüne Färbung veranlassen. Aus Zinksalzlösungen, welche sauer reagieren und metallisch schmecken, fällen: Kalium- und Natriumhydroxyd, ebenso Ammoniak weisses, voluminöses Zinkhydroxyd, das im Ueberschuss der Reagentien löslich ist, theilweis aus den verdünnten Lösungen beim Sieden, aber nicht auf Zusatz von Ammoniumchlorid, auszuscheiden ist (Unterschied von Aluminium S. 274):



Natriumcarbonat: Je nach der Temperatur der Mischung und Concentration mehr oder weniger basisches Zinkcarbonat, welches weiss, voluminös, im Ueberschuss des Reagens unlöslich ist, nicht vollständig bei Anwesenheit von viel Ammoniumsalzen auszuscheiden ist: Ammoniumcarbonat verhält sich ebenso, nur ist das gefällte basische Zinkcarbonat im überschüssigen Reagens löslich, beim Sieden der verdünnten Lösung wird es ausgeschieden; Natriumphosphat: Weisses, in Alkalihydroxydlösung lösliches Zinkphosphat, beim Sieden der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet sich Zinkhydroxyd aus ( $3 \text{ZnCl}_2 + 2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{NaCl} + 2 \text{HCl}$ ); Ammoniumhydrosulfid: Weisses, im überschüssigen Reagens, in Alkalihydroxyd- oder Ammoniaklösung unlösliches, in Salzsäure, aber nicht in Essigsäure lösliches Zinksulfid ( $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{HS} = \text{ZnS} + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{S}$ ); Wasserstoffsulfid fällt nur wenig Zinksulfid aus neutraler, nicht aus saurer Zinklösung, aber es fällt Zinksulfid vollständig aus Zinkacetatlösung, weil es in der entstehenden Essigsäure unlöslich ist ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ); Kaliumferrocyanür fällt weisses Zinkferrocyanür, das jedoch kaliumhaltig und in Salzsäure nicht löslich ist. Bariumcarbonat scheidet beim Schütteln mit Zinksalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur kein basisches Zinkcarbonat aus, doch nach einiger Zeit, oder beim Sieden der Mischung.

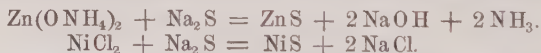
Durch die Fällung ihrer wässrigen Lösung durch Alkalicarbonat und Ammoniumhydrosulfid unterscheiden sich Zinksalze von Alkalisalzen, durch die Fällung ihrer Lösungen durch Ammoniumhydrosulfid auch von alkalischen Erdsalzen, und von Aluminiumsalzen dadurch, dass Ammoniumhydrosulfid aus alkalischen Zinksalzlösungen weisses Zinksulfid ausscheidet, aus alkalischen Aluminiumsalzlösungen aber Nichts, oder nur bei grossem Ueberschuss von Ammoniumhydrosulfid etwas Aluminiumhydroxyd fällt.

Zur quantitativen Bestimmung des Zinks wird es in Oxyd oder Sulfid übergeführt. Liegen Zinksalze der Salpetersäure oder Kohlensäure vor, so wird eine gewogene Menge derselben einfach im gewogenen bedeckten Tiegel erst mässig, dann stärker, zuletzt sehr stark erhitzt, bis das Gewicht des Tiegels nach mehrmaligem Wägen nicht mehr abnimmt; das zurückbleibende Zinkoxyd wird für Zink verrechnet: 100 Th. Zinkoxyd,  $\text{ZnO}$ , = 78.31 Th. Zink. In Zinksalzen organischer Säuren kann jedoch so das Zink nicht bestimmt werden, da beim Glühen durch ausscheidende Kohle etwas Zinkoxyd reducirt werden und etwas Zink sich verflüchtigen würde. Dann wird die mässig verdünnte Lösung einer gewogenen Menge Zinksalz in einer geräumigen Porcellanschale bis fast zum Sieden erhitzt, dazu tropfenweis Natriumcarbonat bis zum Ueberschuss gesetzt. Nachdem das gefällte basische Zinkcarbonat abgesetzt und durch mehrmaliges Decantiren mit Wasser gewaschen worden ist, wird es auf ein Filter gebracht, hier vollständig mit heissem Wasser abgewaschen, Filter



mit Inhalt getrocknet. Dann wird der Inhalt des Filters möglichst vollständig in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht, dieser längere Zeit geglühet, das Filter in eine Platindrahtspirale gewickelt verbrannt, nachdem es zweckmässig mit einer Ammoniumnitratlösung getränkt und wieder getrocknet ist, um eine Reduction von Zinkoxyd durch entstehende Kohle zu verhüten. Schliesslich wird die Filterasche in den Tiegel gebracht, dieser noch einmal durchgeglühet und nach dem Erkalten gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels und der Filterasche = Gewicht des Zinkoxyds, dessen Berechnung auf Zink wie oben angegeben zu machen ist. Enthält die Zinksalzlösung zugleich Ammoniumsalze, so muss das Sieden derselben nach Zusatz von Natriumcarbonat so lange fortgesetzt werden, bis nach neuem Zusatz von Natriumcarbonat kein Ammoniak mehr sich entwickelt, sonst wird das Zink nicht vollständig gefällt. — Oder es wird die verdünnte Lösung einer gewogenen Menge Zinksalz in einem nicht zu grossen Glaskolben mit Ammoniumchlorid, darauf bis zur alkalischen Reaction mit Ammoniak vermischt, dazu farbloses, oder nur schwach gelbliches Ammoniumhydrosulfid in mässigem Ueberschuss gesetzt. Der Kolben wird ganz mit Wasser angefüllt verschlossen 12 bis 24 Stunden an einem mässig warmen Ort stehen gelassen, das gefällte Zinksulfid erst durch Decantiren mit Wasser gewaschen, darauf auf einem gewogenen Filter gesammelt, erst mit etwas ammoniakhaltigem, dann mit etwas ammoniumhydrosulfidhaltigem Wasser ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen: Gewicht des Filters mit Inhalt — Gewicht des Filters = Gewicht des Zinksulfids, von dem 100 Th. = 67·01 Th. Zink entsprechen. Besser noch ist es, das Zinksulfid gar nicht direct zu wägen, sondern es noch feucht in einem Becherglase mit Salzsäure zu übergiessen, zu erwärmen, die zu filtrirende Lösung von Zinkchlorid zur Darstellung von Zinkoxyd zu verwenden und aus dessen Menge die des Zinks zu berechnen.

Eine maassanalytische Bestimmung des Zinks, die namentlich in Zinkhütten ausgeführt wird, beruht darauf, dass eine ammoniakalische Zinklösung mit Natriumsulfid weisses, im Ueberschuss des Reagens unlösliches Zinksulfid vollständig ausscheidet, der geringste Ueberschuss des Natriumsulfids sogleich aus Nickelchlorürlösung leicht zu erkennendes schwarzes Nickelsulfür fällt:



Eine gewogene Menge der Zinkverbindung wird in wässriger oder salzsaurer Lösung mit überschüssigem Ammoniak gemischt, so dass das erst gefällt werdende Zinkhydroxyd sich wieder löst. Die, wenn trübe, zu filtrirende Lösung wird in einem Becherglase mit aus einer Bürette fliessender Natriumsulfidlösung\*) unter Umrühren versetzt, bis bei öfterem Probiren ein herausgenommener Tropfen der weissen, Zinksulfid enthaltenden Mischung auf einer

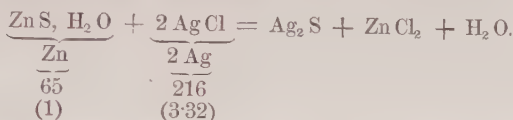
---

\*) Wässrige Natronlauge von 1·094 spec. Gew. wird mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt, darauf noch so viel Natronlauge zugesetzt, bis der Wasserstoffsulfidgeruch verschwunden ist; das Ganze wird bis zum 4fachen Volumen mit Wasser verdünnt. Diese Lösung wird wie oben angegeben auf eine Zinklösung titrirt, welche durch Lösen von 12·459 g frisch geglühetem reinen Zinkoxyd in Salzsäure, Mischen der Lösung mit 5 bis 6 g Ammoniumchlorid, freiem Ammoniak bis zum Lösen des erst entstehenden Niederschlags und Verdünnen mit Wasser zu 1 l erhalten worden ist: 1 cbcm Zinklösung = 0·01 g Zink. Die Natriumsulfidlösung wird soweit mit Wasser verdünnt, dass 1 cbcm derselben = 1 cbcm Zinklösung, = 0·01 g Zink entspricht.



Porcellanplatte mit einem Tropfen einer neutralen Nickelchlorürlösung versetzt sich eben zu schwärzen beginnt. Dann ist alles Zink als Zinksulfid gefällt, aus der verbrauchten Anzahl von cbcm Natriumsulfidlösung die Menge des Zinks zu berechnen. Ist ein Ueberschuss von Natriumsulfid genommen, so kann er durch Zurücktitriren mit der S. 342 angegebenen Zinklösung bestimmt und von dem Gesamtverbrauch abgezogen werden (Schaffner, Fresenius).

Eine andere maanalytische Methode der Zinkbestimmung ist von C. Mann angegeben; sie beruht darauf, dass frisch gefälltes hydratisches Zinksulfid und feuchtes Silberchlorid sich zu Silbersulfid und Zinkchlorid umsetzen, aus der Menge des entstehenden Zinkchlorids die des Zinks berechnet werden kann:



Man leitet in die wässrige Lösung einer gewogenen Menge Zinkacetat, oder in die Lösung der gewogenen Menge eines anderen Zinksalzes nach Zusatz von etwas Natriumacetat, Wasserstoffsulfidgas, treibt nach dem Sättigen der Lösung mit diesem Gase den Ueberschuss desselben durch heftiges Kochen zum grössten Theil aus, wodurch gleichzeitig das vollständig ausgefällte Zinksulfid dichter wird und bei ruhigem Stehen der Mischung sich rasch absetzt. Es wird nun abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bis ein darüber gehaltenes Bleipapier sich nicht mehr bräunt. Darauf wird das Filter mit Zinksulfid in ein Becherglas gebracht, hier mit 30 bis 50 cbcm heissem Wasser übergossen, dazu gut ausgewaschenes, noch feuchtes Silberchlorid gesetzt, die Mischung gut umgerührt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar ist. Sie wird abfiltrirt, der Rückstand gut ausgewaschen, das Gesamtfiltrat mit 5 bis 6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in demselben die Menge des Zinks bestimmt. Dazu wird eine Silbernitratlösung und eine Ammoniumsulfocyanatlösung (Rhodanammiumlösung) gebraucht\*). Zu der in einem Schüttelglas befindlichen Lösung wird aus einer Bürette unter Umrühren soviel Silbernitratlösung gesetzt, dass alles Zinkchlorid zersetzt ist, auf weiterem Zusatz von Silbernitratlösung zu der durch starkes Schütteln zu klärenden Mischung keine Trübung mehr entsteht. Darauf wird ein wenig Eisenoxysulfatlösung zugesetzt und aus einer Bürette soviel von der Ammoniumsulfocyanatlösung, dass die Mischung sich eben roth zu färben beginnt, also das überschüssig zugesetzte Silbernitrat in ausscheidendes Silbersulfocyanat umgewandelt worden ist, die Mischung schon eine Spur Eisensulfocyanat ent-

\*) Es werden 52.26 g Silbernitrat in Wasser zu 1 l gelöst; 1 cbcm dieser Silberlösung = 0.05226 g  $\text{AgNO}_3$ , = 0.0332 g Ag, welche 0.01 g Zink entsprechen. — Es werden etwa 9 g Ammoniumsulfocyanat in Wasser zu 1 l gelöst. Darauf werden 10 cbcm der obigen Silberlösung in ein Becherglas gebracht, mit etwa 90 cbcm Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Eisenoxysulfatlösung versetzt, darauf von der Sulfocyanatlösung so lange zugetroppt, bis alles Silber der Lösung als Silbersulfocyanat gefällt ist, die Mischung daher durch etwas Eisensulfocyanat eben roth sich färbt (I. 751). Dann wird die Ammoniumsulfocyanatlösung so weit mit Wasser verdünnt, dass 3 cbcm derselben zur Fällung allen Silbers aus 1 cbcm Silbernitratlösung, also bis eben zur Rothfärbung der mit Eisenoxysulfat vermischten Lösung hinreichen, 3 cbcm = 1 cbcm Silbernitratlösung entsprechen.

hält. Die dazu verbrauchten cbcm Sulfocyanatlösung werden durch 3 dividirt, das Product wird von den zugesetzten cbcm Silbernitratlösung abgezogen, und der Rest der letzteren auf Zink berechnet: 1 cbm = 0.01 g Zink.

Man kann auch nach Balling das aus essigsaurer, mit etwas Ammoniumnitrat versetzter Zinklösung durch Wasserstoffsulfidgas gefällte Zinksulfid, nachdem es abfiltrirt und mit wenig Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser ausgewaschen ist, mit Silbernitratlösung im Ueberschuss vermischen und etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde digeriren; es entstehen unlösliches Silbersulfid, lösliches Zinknitrat. Ersteres wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in Salpetersäure gelöst, in der verdünnten Lösung mit der angeführten Ammoniumsulfocyanatlösung die Menge des Silbers ermittelt und für je 1 cbcm Ammoniumsulfocyanatlösung = 0.01106 g Ag, = 0.00333 g Zink berechnet.

Eine Bestimmung des Zinks neben Zinkoxyd ist für die Werthbestimmung des Zinkstaubes öfter auszuführen (S. 340). Man kann eine gewogene Menge desselben wiederholt mit Ammoniaklösung ausziehen, in der sich Zink löst, Zinkoxyd nicht; letzteres wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen gewogen, der vom Ganzen fehlende Theil als Zink berechnet. Genauer ist es den Wasserstoff, welcher sich beim Uebergiessen einer gewogenen Menge Zinkstaub mit verdünnter Schwefelsäure nach Maassgabe des vorhandenen Zinks entwickelt, erst durch concentrirte Schwefelsäure, dann dadurch getrocknet über das in einem langen Glasrohr liegende und wie bei einer Elementaranalyse im Verbrennungs-Ofen zum Glühen erhitzte Kupferoxyd zu leiten (I. 711), wobei es unter Reduction des Oxyds zu Wasser oxydirt wird. Dies wird durch ein vorher gewogenes U förmig gebogenes Rohr geleitet, das zu  $2_3$  mit Glasstücken, zu  $1_3$  mit reiner concentrirter Schwefelsäure beschickt ist und das hier durchgehende Wasser aufnimmt, so dass nach beendetem Versuch seine Gewichtszunahme der Menge des gebildeten Wassers entspricht: 100 Th. Wasser = 361.11 Th. Zink.

Zu prüfen ist das im Handel vorkommende Zink auf Arsen und Antimon: Bei Anwesenheit des ersteren riecht das auf Kohle in der Löthrohrflamme erhitzte Zink knoblauchartig, besonders deutlich nach vorherigem Zusatz von Soda, bei Anwesenheit des letzteren entsteht um den weissen, feuerbeständigen Zinkoxydbeschlag herum ein weisser, beim Erhitzen flüchtiger Beschlag von Antimonoxyd; bei Anwesenheit des einen oder andern Metalls entwickelt das Zink im Marsh'schen Apparat mit verdünnter Schwefelsäure übergossen neben Wasserstoff auch Arsen-, resp. Antimonwasserstoff, die beide für sich oder zusammen durch Einleiten des Gases in Silbernitratlösung erkannt werden können (I. 583). Auf Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Cadmium: Die warme Lösung des Zinks in überschüssiger Salzsäure darf beim Erkalten kein weisses, krystallinisches Bleichlorid ausscheiden, darf durch Wasserstoffsulfid nicht gefällt werden; ein auf Zusatz des letzten Reagens entstehender schwarzer Niederschlag könnte Blei- und Kupfersulfid sein, ein gelber, in Ammoniumhydrosulfid löslicher Arsentrisulfid, ein orangegelber darin unlöslicher, in Salpetersäure löslicher Niederschlag könnte Cadmiumsulfid, ein in Ammoniumhydrosulfid löslicher orangegelber Niederschlag aber Antimontrisulfid sein. Bei Anwesenheit von Kupfer würde die salzsaure Lösung des Zinks mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt blau gefärbt erscheinen, oder mit Kaliumferrocyanür neben weissem Zinkferrocyanür auch rothbraunes Kupferferrocyanür ausscheiden, bei Anwesenheit von Blei die salzsaure Zinklösung auf Zusatz von Schwefelsäure und Weingeist weisses, in basischem Ammoniumtartrat lösliches Bleisulfat ausscheiden, bei Anwesenheit von Cadmium das Zink beim Erhitzen in der äusseren Löthrohrflamme gleich zu Anfang einen rothgelbbraunen Beschlag von Cadmiumoxyd geben, auch Natronlauge in der salzsauren Lösung einen weissen Niederschlag bilden, der neben Zinkhydroxyd auch

Cadmiumhydroxyd enthielte, daher sich nicht ganz in überschüssiger Natronlauge löste. Auf Eisen: Seine Anwesenheit verräth sich durch die bläuliche Farbe des Niederschlages, den Kaliumferrocyanür in der salzsauren Lösung des Zinks hervorbringen würde.

Das Zink findet sehr ausgedehnte Verwendung zur Darstellung pharmaceutischer und chemischer Präparate, zur Entwicklung von Wasserstoff, von Arsen- und Antimonwasserstoffgas; in der chemischen Analyse wird es zum Ausfällen vieler Metalle aus ihren Salzlösungen gebraucht, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Nachweisung von Arsen im Marshschen Apparat, in der Physik zur Darstellung von galvanischen Elementen und Batterien und anderen Apparaten. In der Technik dient es zu Blech ausgewalzt für Dachbedeckung und neuerdings für Schiffsbeschlag, zur Darstellung von Kunstguss, Ornamenten, Lampen, welche sich leicht verkupfern lassen und bald das Ansehen von Bronze bekommen; viele Gefässe, Schalen, Eimer werden von Zinkblech gefertigt. Es dient das Zink ferner zum Entsilbern von Blei, Galvanisiren des Eisens, ist ein Bestandtheil vieler Legirungen, des Messings (60—70 Cu und 30—36 Zn), der Kupfermünzen (95 Cu, 4 Sn und 1 Zn). Auch findet der Zinkstaub vielfach als Reductionsmittel Verwendung bei chemischen Arbeiten, in der Industrie zur Reduction von Indigblau, bei Darstellung der Indigküpe, als Anstrichfarbe für Eisen (Schwarz und Liecke).

Verbindungen des Zinks. Sie sind mit denen des Magnesiums isomorph. Eine Verbindung des Wasserstoffs mit Zink, Zinkwasserstoff, soll nach Leeds dem aus Zink mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffgase beigemengt sein, denn er hat in dem Gase stets eine Spur Zink nachweisen können und meint, dass für die Existenz solcher Verbindung die stark blau gefärbte Flamme spricht, mit der das Gas nach dem Entzünden verbrennt. Ausser mit Sauerstoff, mit dem sich das Zink direct beim Erhitzen an der Luft, beim Liegen in feuchter Luft oder unter Luft enthaltendem Wasser, auch in Glühhitze in Berührung mit Wasserdampf vereinigt, verbindet es sich direct mit Chlor, und beim Erhitzen in Brom- und Joddampf mit diesen Elementen. Dagegen ist es mit Schwefel und Stickstoff nicht direct zu vereinigen, obgleich destillirtes Zink nach Briegleb und Geuther Spuren von Stickstoff enthalten soll; aber mit Phosphor vereinigt es sich zu Phosphorzink,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , wenn es fein vertheilt in Phosphordampf erhitzt wird (Schrötter), oder bis zur Destillation im Wasserstoffstrom erhitzt und dann mit dem Wasserstoff Phosphordampf darüber geleitet wird (Vigier). Durch Einwirkung von Phosphordampf auf roth-

glühendes Zink erhielt Renault auch ein Phosphorzink,  $\text{ZnP}_2$ , neben dem schon genannten. Unter Bildung von Zinksalzen und meistens unter Wasserstoffentwicklung löst es sich in verdünnten Mineralsäuren um so rascher, je mehr es mit fremden, elektronegativen Elementen, oder weniger elektropositiven Metallen vereinigt ist, chemisch rein löst es sich darin erst nach Zusatz eines Tropfens Gold- oder Platinechloridlösung (I. 195). Verstärkter Druck wirkt auf seine Löslichkeit in Salzsäure hemmend ein (Cailletet), beim Lösen grösserer Mengen Zinks in concentrirter Salzsäure entzündet sich häufig der entweichende Wasserstoff, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt geht es in Sulfat über unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ( $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ); in sehr verdünnter Salpetersäure löst es sich als Nitrat, während Stickoxydulgas entweicht (I. 452), in überschüssiger Salpetersäure als Nitrat unter Bildung von Ammoniumnitrat, salpetriger Säure, etwas Stickoxyd, oft viel Stickoxydul und wenig Stickstoff (Deville), in Salpetersäure bei Gegenwart von Ammoniumnitrat unter Entwicklung von Stickstoff (Ackworth); es löst sich in wässriger schwefliger Säure als Sulfit, während das freiwerdende Wasserstoffgas die schweflige Säure theilweis in unterschweflige Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_2$ , reducirt (I. 387). Ebenso löst sich fein vertheiltes Zink in Alkalihydroxydlösungen beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung als Zinkalkalihydroxyd oder Alkalizinkat (I. 193), ebenso in wässrigem Ammoniak.

Zink zersetzt viele Salzlösungen im concentrirten und verdünnten Zustande ohne Zutritt von Sauerstoff unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinkhydroxyd, das sich in Lösungen verschiedener Salze, z. B. der Chloride, Nitrats, Sulfate der Alkali- und Erdalkalimetalle verschieden, in denen der Ammoniumsalze am meisten löst, dessen Löslichkeit in den Salzlösungen, ebenso wie eine Temperaturerhöhung, die Wirkung beschleunigt. Bei Zutritt von Sauerstoff oxydirt auch dieser das Zink, und es wird die Auflöslichkeit des entstandenen Zinkoxyds beschleunigt; bei Zutritt von Kohlendioxyd der Luft dagegen wird sie einigermaßen verzögert wegen Bildung von etwas basischem Zinkcarbonat auf dem Metall. Nur wenn es zu 40 bis 50° warmen Lösungen von Ammoniumnitrat kommt giebt es Stickoxydulgas, wie schon Lorin nachgewiesen hat (I. 193) (Synyers).

Zink lässt sich mit den meisten Metallen legiren; die unter andern beim Zusammenschmelzen mit Aluminium, Kupfer, Silber, Platin, Zinn, Magnesium, Calcium, weniger leicht mit Eisen und Blei entstehenden Legirungen sind meistens hart, theils spröde, verlieren beim Glühen für sich oder im Wasserstoffgasstrome



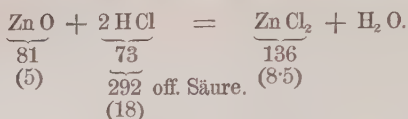
das flüchtige Zink. Mit Quecksilber schmilzt das Zink zu einem Amalgam zusammen; ein solches aus 2 Th. reinem Zink und 1 Th. Quecksilber dient zum Bestreichen der Reibkissen für Elektrisirmaschinen; das Kienmayer'sche Amalgam, welches auch dazu gebraucht wird, besteht aus 2 Th. Quecksilber, 1 Th. Zinn und 1 Th. Zink, es lässt sich pulvern und als Pulver auf die Kissen bringen (I. 104). Um Zink in galvanischen Batterien gegen den Angriff der Säuren zu schützen, wird es oberflächlich amalgamirt, indem man es in verdünnte Schwefelsäure taucht, bis eine stürmische Gasentwicklung erfolgt, dann darauf das Quecksilber mit einer in verdünnter Schwefelsäure getauchten Metalldrahtbürste aufträgt. In diesem Zustande löst es sich nur so lange in verdünnten Säuren, bis es von den ihm anhängenden Wasserstoffgasbläschen mit einer schützenden Oberfläche überzogen ist.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor, Cyan ist Zink in je einem Verhältniss verbunden bekannt, die Verbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel  $\text{ZnR}_2$  ( $\text{R} = \text{Cl, J, Br, Fl, Cy}$ ).

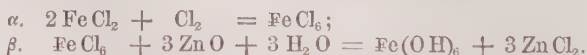
Zinkchlorid,  $\text{ZnCl}_2$ , krystallisirt  $\text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  ist zuerst von Glauber 1648 als *Oleum lapidis calaminaris* durch Erwärmen des Galmeis mit Salzsäure als ein dem Baumöl vergleichbares, an der Luft zerfliessliches Präparat dargestellt, von Hellot 1735 als Zinkbutter beim Destilliren von Zinkblumen (Zinkoxyd) mit Salmiak ( $\text{ZnO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ ), von Pott beim Destilliren des Zinks mit Quecksilberchlorid ( $\text{Zn} + \text{HgCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{Hg}$ ) erhalten worden. Galisch beobachtete 1782, dass Zink in Chlor zerfliesst, Westrumb wies 1790 darauf hin, dass dies fein vertheiltes Zink im Chlorgase unter Feuererscheinung thue ( $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$ ). So war schon Ende des vorigen Jahrhunderts in mannigfacher Weise Zinkchlorid dargestellt. Es bildet sich ausserdem beim Lösen von Zink in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung ( $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ ); beim Mischen von Zinksulfat mit Natriumchloridlösung von 0°, wobei es gelöst bleibt, während Natriumsulfat auskrystallisirt ( $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Kessler); beim Erhitzen von wasserfreiem Zinksulfat mit Calciumchlorid ( $\text{ZnSO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{CaSO}_4$ ) (Persoz); beim Einwirken von Chlor auf glühendes Zinkoxyd unter Sauerstoffentwicklung (R. Weber), vor allem aber beim Lösen von Zinkoxyd, -hydroxyd, -carbonat und -sulfid in Salzsäure, und Verdampfen der Lösung. Es ist hauptsächlich von Hanke als äusserliches Medicament anzuwenden empfohlen, ist auch in der Pharm. germ. aufgenommen als

Chlorzink, *Zincum chloratum* (*Zincum muriaticum*).

Am besten lässt es sich aus käuflichem Zinkoxyd, Zinkweiss, mittelst Salzsäure darstellen, da dies genügend rein zu haben ist. Es werden 5 Th. desselben mit 20 Th. Wasser angerieben, dazu 19 Th. Salzsäure von 1·124 spec. Gew. und ein Stückchen Zink hinzugegeben, das Ganze wird erwärmt, bis das Zinkweiss gelöst ist, ein Stückchen Zink muss ungelöst bleiben:



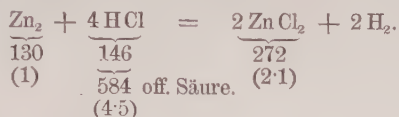
Das Zinkoxyd löst sich zu Chlorid; da aber 1 Th. Salzsäure mehr genommen werden soll, als zur Lösung von 5 Th. Zinkoxyd nöthig ist, so wird auch vom zugesetzten Zink etwas gelöst, die Lösung säurefrei erhalten. Bei Anwendung von überschüssigem Zinkoxyd würde dies zur Bildung eines sich lösenden basischen Zinkchlorids Veranlassung geben, welche so nicht erfolgen kann, da die mit Zinkweiss vermischte Lösung noch sauer bleibt und der Rest überschüssiger Säure auf das Zink einwirkt. Das ungelöst bleibende Stückchen Zink dient auch dazu, aus der fertigen Zinkchloridlösung etwa vorhandenes Arsen, Blei, Kupfer metallisch auszufällen, nur nicht auch etwa vorhandenes Eisen. Um dies aus solcher Zinkchloridlösung zu entfernen, muss sie nach dem Einleiten von Chlorgas zur Umwandlung ihres Eisenchlorürs in Eisenchlorid mit soviel Zinkweiss vermischet werden, dass es nach 24-stündigem Stehen der inzwischen öfter umgeschüttelten Mischung sich nicht ganz gelöst hat. Giebt eine Probe der filtrirten Lösung dann mit Gerbsäure keinen bläulichen Niederschlag von Eisenoxydtannat, so ist sie eisenfrei; sie wird filtrirt, mit Salzsäure schwach angesäuert, um das gebildete basische Zinkchlorid wieder in neutrales zu verwandeln und dann zur Trockne verdampft:



Wird die Zinkchloridlösung über mässigem Feuer bis zur Bildung einer Salzhaute verdampft, so scheidet sie beim Stehen neben Schwefelsäure wasserhaltiges Zinkchlorid,  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in sehr zerfliesslichen, octaëdrischen Krystallen aus; wird sie aber bei nicht zu starkem Feuer, zuletzt am besten im Sandbade, unter Umrühren zur Trockne gebracht, so hinterbleibt weisses, krystallinisches, pulvriges, wasserfreies Chlorid, das sehr hygroskopisch ist, daher sogleich in warme, trockne Gläser gebracht und in diesen gut verschlossen aufbewahrt werden muss. Da beim Verdampfen der Lösung zur Trockne immer etwas

basisches Chlorid unter Entwicklung von Wasserstoffchlorid entsteht, so muss dabei zeitweilig etwas concentrirte Salzsäure zuge-  
 tröpfelt werden, um endlich ein möglichst reines, in Wasser  
 fast klar lösliches Chlorid zu erhalten.

Zinckchlorid lässt sich auch durch Lösen von 1 Th. käuf-  
 lichem Zink in 4 Th. Salzsäure von 1.124 spec. Gew. unter Er-  
 wärmen darstellen, etwas Zink bleibt dann ungelöst, was aus  
 oben angeführten Gründen nöthig ist:



Um das etwa vorhandene Eisen aus der Lösung zu ent-  
 fernen lässt sich etwa  $\frac{1}{16}$  Th. der Lösung mit einem geringen  
 Ueberschuss von Natriumcarbonat mischen, das gefällte basische  
 Zinkcarbonat abfiltriren, mit Wasser waschen und noch feucht  
 zu den übrig gebliebenen  $\frac{15}{16}$  Th. Lösung setzen, welche in-  
 zwischen mit Chlorgas gesättigt wurde, um ihr Eisenchlorür in  
 Eisenchlorid überzuführen. Die Mischung bleibt dann unter  
 öfterem Schütteln einen Tag stehen, bis das Eisen als Hydroxyd  
 gefällt ist, und wenn sie in Folge dessen mit Gerbsäure ver-  
 setzt keine blaue Färbung mehr annimmt, so wird sie filtrirt,  
 mit Salzsäure angesäuert und wie angegeben verdampft:



Wasserfreies Zinckchlorid ist ein weisses, wenig deutlich kry-  
 stallinisches Pulver, ist sehr hygroskopisch, schmeckt brennend,  
 ekelhaft metallisch. Zu chirurgischem Gebrauch, zum Actzen,  
 wird es häufig geschmolzen in Stangen gegossen; dann bildet  
 es nach dem Erkalten eine amorphe, porcellanartige, grauweisse,  
 harte Masse von 2.753 spec. Gew., die bei 350 bis 400° schmilzt,  
 bei 708 bis 719° siedet (Carnelley und Williams). In trock-  
 nem Wasserstoffchloridgase sublimirt es bei Rothgluth in weissen  
 Nadeln, in offener Porcellanschale längere Zeit glühend erhitzt  
 geht es grösstentheils unter Abgabe von Chlor und Aufnahme  
 von Sauerstoff in ein Oxychlorid über, das nach dem Erkalten  
 beim Uebergiessen mit Wasser als amorphes Pulver von wechseln-  
 der Zusammensetzung hinterbleibt. Aluminium scheidet aus  
 Zinckchlorid in der Hitze das Zink aus (S. 278).

Beim Uebergiessen mit Wasser erhitzt sich wasserfreies  
 Zinckchlorid stark und löst sich zu einer fast klaren, schwach  
 sauer reagirenden Lösung, auch in Weingeist ist es reichlich  
 löslich, weniger in Aether. Die wässrigen Lösungen haben nach  
 Kremers bei 19.5°

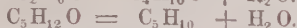
bei Zinkchlorid,  $\text{ZnCl}_2$ : 16·7 38·8 56·3 92·4 Procent.  
 Specifisches Gewicht: 1·1331 1·2741 1·3677 1·5336.

In concentrirter, wässriger Zinkchloridlösung löst sich Zinkoxyd, ein Oxychlorid bildend, zu einer anfangs plastischen, alsbald erhärtenden Masse (s. Zinkoxyd). Concentrirte wässrige Zinkchloridlösung zerstört vegetabilische Faser, löst Seide (Persoz), bringt Cellulose und Stärkmehl zum Quellen, führt sie in in Wasser lösliche Modificationen über, kann daher nicht durch Papier filtrirt werden; Thierfaser wird durch Zinkchlorid nicht verändert (Barrat und Salvetat). Verdünnte wässrige Lösungen dagegen veranlassen die Gerinnung leicht zersetzbarer Eiweissstoffe, sowie fäulnissfähiger Stoffe, wirken also antiseptisch, worauf ihre Verwendung zum Conserviren des Holzes, von anatomischen Präparaten beruht, zumal Zinkchlorid gleichzeitig grosse Adhäsion für Pflanzenfaser besitzt, auch nicht so kostspielig wie die zu gleichem Zweck sonst empfohlenen Kupfervitriol und Quecksilberchlorid ist. Es bietet vor Kupfervitriol den Vortheil, dass es nicht wie dieser in Berührung mit organischen Stoffen zu Metall reducirt wird und die gleichzeitig frei werdende Säure die Pflanzenfaser zerstört. Zinkchloridlösung ist zuerst 1840 von Burnett zum Imprägniren von Holz, namentlich von Eisenbahnschwellen zwecks ihrer Conservirung angewendet worden, darnach heisst das Imprägniren damit auch „Burnettiren“. Die dazu verwendete Zinkchloridlösung muss salzsäurefrei sein; sie wird gewöhnlich durch Lösen von Zink in Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung derselben dargestellt, mit 25 bis 31 Proc. Zink bei 1·75 bis 1·85 spec. Gew. in den Handel gebracht: 100 Kg Zink geben mit 308·4 Kg Salzsäure von 1·18 spec. Gew. = 408·4 Kg Lösung mit 24·4 Proc. Zink, die höchstens noch bis 369 Kg mit 27 Proc. concentrirt wird. Auch durch Lösen von Zinkblende, zinkischem Ofenbruch und Zinkoxyd in Salzsäure wird solche Conservirungslösung dargestellt, bei Verwendung der letzteren ist es aber immer nöthig, die letzten Reste von Salzsäure der Lösung durch Zusatz von metallischem Zink zu neutralisiren, damit sie nicht freie Säure, aber auch bei Verwendung von mehr Zinkoxyd, nicht Oxychlorid enthalte.

Das Zinkchlorid geht mit Barium- und Magnesiumchlorid Verbindungen ein. Von den aus der Lösung der betreffenden Chloride in heisser concentrirter Zinkchloridlösung beim Erkalten derselben ausscheidenden Doppelsalzen krystallisirt das Bariumzinkchlorid,  $\text{BaZnCl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ , in kleinen zerfliesslichen Prismen, das Magnesiumzinkchlorid,  $\text{MgZnCl}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ , in zerfliesslichen, rhombischen Prismen (Warner).



Zinkchlorid wirkt, ähnlich wie concentrirte Schwefelsäure, wasserentziehend auf viele organische Substanzen, bildet das Wasser erst aus ihnen, um es dann zu binden, bildet z. B. aus absolutem Weingeist Aether, aus Amylalkohol Amylen:



Zu erkennen ist Zinkchlorid an seinen Reactionen auf Zink (S. 341) und Wasserstoffchlorid (I. 230): seine Menge ist aus der des aus einer gewogenen Menge Salz darzustellenden Zinkoxyds (S. 341), sowie der des daraus darzustellenden Silberchlorids (I. 230) zu berechnen: 100 Th. Zinkoxyd,  $\text{ZnO}$ , = 167.9 Th. wasserfreies Zinkchlorid,  $\text{ZnCl}_2$ ; 100 Th. Silberchlorid,  $\text{AgCl}$ , = 47.38 Th. wasserfreies Zinkchlorid. Zu prüfen ist es auf fast vollständige Löslichkeit in Wasser und Weingeist, ein geringer Rückstand muss in Salzsäure löslich sein (Oxychlorid); auf Arsen, Blei, Cadmium, Eisen ist seine wässrige filtrirte Lösung wie eine Lösung des Zinks in Salzsäure zu prüfen (S. 344), speciell auf Cadmium durch Wasserstoffsulfidgas, welches aus der mit Salzsäure vermischten Zinkchloridlösung kein gelbes, in Ammoniumhydrosulfid unlösliches Cadmiumsulfid fallen darf, auf Eisen durch Gerbsäure, welche die mit Essigsäure versetzte Zinkchloridlösung nicht bläulich-schwarz trüben darf, wobei die Essigsäure die Fällung von weissem Zinktannat verhindert, oder durch Ammoniumhydrosulfid, welches aus der Zinkchloridlösung nur weisses Zinksulfid, kein schwarzes Eisensulfür fallen darf; auf Calcium- und Magnesiumchlorid: Die vom Ammoniumhydrosulfidniederschlag der Zinkchloridlösung abfiltrirte Flüssigkeit darf nach Zusatz von Ammoniumchlorid beim Erwärmen weder durch Ammoniumcarbonat weisses Calciumcarbonat, noch hinterher, eventuell filtrirt und erkaltet, durch Natriumphosphat weisses Ammonmagnesiumphosphat ausscheiden; auf Sulfate: Bei ihrer Anwesenheit würde Bariumchlorid aus der wässrigen Zinkchloridlösung weisses Bariumsulfat fallen.

Anwendung findet Zinkchlorid in der Chirurgie als Aetzmittel, weniger für sich in Stangenform als gemischt mit anderen Stoffen in Form von Pasten: Canquoin'sche Aetzpaste ist eine Mischung von 1 Th. Zinkchlorid, 2 bis 3 Th. Stärkmehl und der zur Bildung einer Paste nöthigen Menge Wasser, Landolf'sche Aetzpaste eine solche von Zinkchlorid, Antimontrichlorid und Bromchlorid mit Gummi. In der Chemie verwendet man es zum Entziehen von Wasser aus organischen Verbindungen (s. oben), in der Mikroskopie in Verbindung mit Kaliumjodid und Jod als Reagens auf Zellenmembranen, welche mit einer Mischung von 100 Th. Zinkchlorid, 12 Th. Wasser, 6 Th. Kaliumjodid und soviel Jod, als sich in dem Ganzen lösen will, betupft sich ohne Formänderung schön blau färben. In der Technik dient die Zinkchloridlösung ausser zum Conserviren von Holz, anatomischen Präparaten, zum Beschweren baumwollener Gewebe, als Beize bei Löthungen mit dem Löthkolben für fast alle Metalle mittelst Zinns, zum Beizen und Färben des Messings, zu Bädern constanter Temperatur, zum Reinigen von

Rüböl anstatt der Schwefelsäure, zum Bruniren der Gewehrläufe und zu vielen anderen Zwecken.

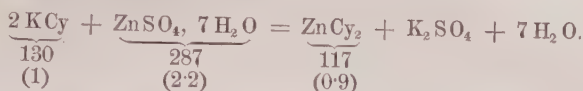
Zinkjodid,  $\text{ZnJ}_2$ . Es bildet sich aus Zink und Joddampf in höherer Temperatur, beim Lösen von Zink, Zinkoxyd, -hydroxyd, -sulfid in Jodwasserstoffsäure, es geht beim Erwärmen von Jod und granulirtem Zink unter Wasser in Lösung ( $\text{Zn} + \text{J}_2 = \text{ZnJ}_2$ ). Ein Gemisch von Zinksulfid und trockenem Jod erhitzt sich sofort, unter Abscheidung von Schwefel bildet sich Zinkjodid ( $\text{ZnS} + \text{J}_2 = \text{ZnJ}_2 + \text{S}$ ); jedoch erfolgt die Zersetzung erst vollständig, wenn die Mischung in zugeschmolzenen Röhren auf  $200^\circ$  erhitzt wird. Auf in Wasser suspendirtes Zinksulfid wirkt Jod trocken, oder in Wasser, Weingeist gelöst in derselben Weise, nur das sich dabei auch etwas Zinksulfat bildet, ebenso erfolgt die Zersetzung, wenn trocknes Zinksulfid auf Lösungen von Jod in Aether oder Chloroform einwirkt; eine Bildung von Zinksulfat erfolgt aber nicht, wenn das Jod in Kohlenstoffsulfid gelöst war (Filhol und Mellies).

Das Zinkjodid krystallisirt beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung wasserfrei in kleinen Octaëdern, welche an der Luft erst Wasser, dann Sauerstoff aufnehmen und unter Abscheidung von Jod zerfliessen. Beim Erhitzen schmilzt es leicht zu einer farblosen Masse, die in tetragonalen Prismen sublimirt. Es dient zur Darstellung von Kaliumjodid (S. 19), zur Bereitung löslichen Stärkmehls, wie es in dem bei der Analyse angewendeten Zinkjodidkleister (I. 338) enthalten ist.

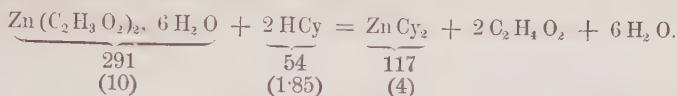
Zinkbromid,  $\text{ZnBr}_2$ , ist dem Chlorid ähnlich, bildet sich beim Einwirken von Bromdampf auf Zink in Rothglühhitze, beim Lösen der oben genannten Zinkverbindungen in Bromwasserstoffsäure, bleibt beim Verdampfen der Lösungen zurück. Es schmilzt beim Erhitzen, siedet bei  $695$  bis  $699^\circ$  (Carnelley und Williams) und sublimirt in weissen Prismen, bildet unter gleichen Verhältnissen wie das Chlorid Oxyverbindungen. Ist in der Medicin und Pharmacie nicht gebräuchlich.

Zinkeyanid, *Zincum cyanatum*,  $\text{ZnCy}_2$ . Bildet sich bei der Zersetzung von Zinksulfat mit Kaliumcyanid neben Kaliumsulfat, von Zinkacetat mit Wasserstoffcyanid unter Freiwerden von Essigsäure, in der das aus Lösungen niederfallende Zinkeyanid nicht löslich ist. Aus Lösungen von Zinksalzen der Mineralsäuren fällt Wasserstoffcyanid kein Zinkeyanid, weil es sich gleich in den dabei frei werdenden Mineralsäuren lösen würde; setzt man aber nicht wenig Natriumacetat zu solchen Zinksalzlösungen, so fällt daraus Zinkeyanid beim Einleiten von Wasserstoffcyanidgas aus, weil das Zinksalz sich erst mit dem Natriumacetat umsetzt, Zinkacetat entsteht. Am billigsten wird die

frisch bereitete Lösung von 1 Th. Kaliumcyanid in etwa 24 Th. kaltem Wasser mit soviel Zinksulfatlösung versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Zinkeyanid sich nicht mehr zu einem Doppelsalz, Kaliumzinkeyanid, löst, und in einer abzufiltrirenden Probe der Lösung auf weiteren Zusatz von Sulfat kein Zinkeyanid mehr fällt:



Oder man leitet in die Lösung von 10 Th. Zinkacetat in 100 Th. Wasser das aus 12 Th. krystallisirtem, gelben Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanür) mittelst verdünnter Schwefelsäure zu entwickelnde Wasserstoffcyanidgas (I. 741), wobei das entstehende Zinkeyanid ausscheidet:



Das in der einen oder anderen Weise gefällte Zinkeyanid wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet. Es ist ein amorphes, weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das sehr giftig wirkt, weil es schon durch die Säure des Magens unter Entwicklung von Wasserstoffcyanid zersetzt wird. Es hinterlässt nach dem Erhitzen gelbes, allmählig weiss werdendes Zinkoxyd, beim Glühen unter Luftabschluss grauschwarzes Zinkparacyanid; in Wasser, Weingeist und schwachen organischen Säuren ist es unlöslich, in Mineralsäuren unter Wasserstoffcyanidentwicklung löslich; auch in Ammoniaklösung und Natriumhydroxylösung ist es löslich, in letzterer als Natriumzinkeyanid neben Natriumzinkat ( $2 \text{ZnCy}_2 + 4 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnCy}_4 + \text{Zn}(\text{ONa})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ); es ist dasselbe Natriumzinkeyanid, welches sich auch in der Lösung des Zinkeyanids in Natriumcyanid bildet und entspricht in seiner Zusammensetzung dem in gleicher Weise aus Zinkeyanid und Kaliumcyanid entstehenden Kaliumzinkeyanid ( $\text{ZnCy}_2 + 2 \text{KCy} = \text{K}_2\text{ZnCy}_4$ ). Es wird durch Kohlendioxydgas langsam zersetzt (Naudin und de Monthalon).

Zu erkennen ist Zinkeyanid, an der Wasserstoffcyanidentwicklung beim Uebergiessen mit Salzsäure (I. 748), an den Reactionen dieser Lösung auf Zink (S. 341). Zu prüfen ist es auf Zinkferrocyanür (s. Eisenpräparate): Dies bleibt beim Lösen des Zinkeyanids in wässriger Ammoniaklösung ungelöst; ein damit verunreinigtes Zinkeyanid lässt beim Glühen ein eisenoxyd- und kohlenstoffeisenhaltiges Zinkoxyd zurück, dessen Lösung in Salpetersäure durch Kaliumsulfocyanat ihres Eisenoxydnitrats wegen roth gefärbt wird; auch scheidet ein Zinkferrocyanür enthaltendes Zinkeyanid bei längerem Sieden mit Salzsäure

unter Wasserstoffcyanidentwicklung blaues Ferriferrocyanür (Berlinerblau) aus; auf Kalium: Wird seine Lösung in Salzsäure längere Zeit erhitzt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumhydrosulfid vermischt, so würde die vom gefällten Zinksulfid abfiltrirte Flüssigkeit bei Anwesenheit von Kalium beim Verdampfen einen beim Glühen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen, dessen wässrige Lösung Reactionen auf Kalium geben würde (S. 10); auf Sulfate: Die salzsaure Lösung des Zinkcyanids darf nach der Verdünnung mit Wasser durch Bariumchlorid nicht gefällt werden.

Früher wurde Zinkcyanid zuweilen als Medicament bei Nervenschmerzen und Unterleibskrämpfen angewandt, jetzt wird es nur höchst selten gebraucht, ist auch gar nicht mehr in die Pharm. germ. aufgenommen; es wird statt dessen das nicht giftige Zinkferrocyanür verwendet, mit dem das giftige Zinkcyanid früher zuweilen verwechselt worden ist.

Mit Sauerstoff bildet Zink ein Oxyd, dem ein Hydroxyd entspricht:



Zinkoxyd,  $\text{ZnO}$ . Es kommt als Mineral manganoxydhaltig in rothen oder orangegelben, hexagonalen Krystallen, auch in blättrigen und krümeligen Massen namentlich im Staate New-Jersey in Nordamerika vor und heisst Rothzinkerz oder Zinkit, tritt bei der Verarbeitung zinkhaltiger Erze als Ofenbruch in Zink- und Messingöfen zuweilen hexagonal krystallisirt, häufiger fein vertheilt auf; letzteres kannte schon Dioscorides und nannte es Pompholyx. Es ist in dem beim Destilliren des Zinks als Nebenproduct gewonnenen Zinkstaub enthalten (S. 340), entsteht beim Verbrennen des Zinks an der Luft unter Sauerstoffaufnahme; Zinkdrehspäne brauchen nur in einer Gasflamme erhitzt zu werden, so verbrennen sie mit grünlichweissem, blendenden Licht zu Oxyd, das in weissen, wolligen Flocken fortfliegt, daher von den Alchemisten des Mittelalters „Lana philosophica“, später „Flores zinci, Zinkblumen“, wegen seiner Aehnlichkeit mit Schnee auch „Nix alba“ genannt wurde. Aus letzterem Namen ist die falsche Benennung „Nihilum album, Weisses Nichts“ für Zinkoxyd und zinkoxydhaltigen Hüttenrauch entstanden. Es bleibt ferner zurück beim Erhitzen von Zinkhydroxyd, Zinkcarbonat, Zinknitrat, von letzterem unter Zersetzung des freierwerdenden Stickstoffpentoxyds in Dioxyd, Trioxyd und Sauerstoff. Durch Verbrennen von Zink ist es zuerst 1735 von Hellot dargestellt, 1776 von Crell durch Glühen des Carbonats gewonnen; Döbereiner, Thomson, Gay-Lussac, Berzelius lehrten seine Zusammensetzung und Eigenschaften kennen.

Die Pharm. germ. unterscheidet zwei Arten Zinkoxyd:

1) Käufliches Zinkoxyd, *Zincum oxydatum venale* (Zinkweiss, Flores zinci). Es wurde früher als auf trockenem Wege



dargestellt „Zincum oxydatum via siccā paratum“ genannt und hauptsächlich für medicinische Verwendung dargestellt. Man schmolz in einem geräumigen hessischen Tiegel reines Zink, brachte es zum Glühen, legte den Tiegel etwas schräg in den Ofen, damit die Luft zu dem Zink treten konnte und zog die auf ihm zuerst entstehende graue Decke ab, worauf das Zink zu Oxyd verbrannte. Dann nahm man mit einem eisernen Löffel das fortwährend neu entstehende Zinkoxyd fort, brachte eine neue Portion Zink in den Tiegel wenn sein Inhalt ganz in Oxyd verwandelt und ausgeschöpft war und fuhr in gleicher Weise fort. Das gesammte abgenommene Zinkoxyd, welches mehr oder weniger metallhaltig war, wurde mit Wasser zu einem feinen Brei angerieben, durch wiederholtes Abschlämmen mit Wasser in zurückbleibendes schwereres Metallpulver und in mit dem Wasser fortgeführtes leichteres Oxyd geschieden. Das aus dem Wasser bei ruhigem Stehen sich absetzende Oxyd wurde auf Leinen gesammelt und getrocknet.

Jetzt wird Zinkweiss fabrikmässig in grossen Mengen für technischen Gebrauch dargestellt. Nachdem Courtois in Dijon 1780 vom hygienischen Standpunkt aus vorgeschlagen hatte, das allgemein zu Malerfarben gebrauchte giftige Bleiweiss durch das weniger giftige Zinkweiss zu ersetzen, Guyton de Morveau 1783 die Vorzüge des letzteren vor dem Bleiweiss als Malerfarbe hervorgehoben hatte, wurde es 1786 von Courtois im Grossen dargestellt; allein es fand seines hohen Preises wegen nicht recht Eingang. Das Verdienst, dasselbe so billig dargestellt zu haben, dass es als Ersatz des Bleiweisses dienen konnte, gebührt dem Maler Leclair in Paris, den die vielen Erkrankungen der Arbeiter in den Bleiweissfabriken und der Anstreicher in den Jahren 1835 bis 1844 zur Anstellung erfolgreicher Versuche über billige Darstellungsmethoden des Zinkweisses veranlassten. Er führte es zum technischen Gebrauch ein, erhielt schon 1849 einen Preis für das von ihm fabricirte Zinkweiss und wenige Jahre nachher errichtete die noch jetzt bestehende Gesellschaft Vieille Montagne grosse Fabriken in Belgien, Frankreich und Deutschland, was rasch zur Verbesserung in der Darstellung des Zinkweisses, sowie zu seiner ausgedehnteren Anwendung beitrug. Die Zinkweissfabrikation ist längst ein bedeutender Fabrikationszweig und noch immer im Steigen.

Zinkweiss wird theils aus Zink, theils aus Zinkerzen dargestellt; im ersteren Falle beruht die Darstellung auf einer Oxydation des Metalles durch den Sauerstoff der Luft allein, im letzteren geht dieser Oxydation die Reduction des Metalles aus den Erzen voraus; in beiden Fällen wird das gebildete Zink-

weiss vom Luftstrom fortgeführt und in Condensationsräumen zum Absetzen gebracht.

Das allgemeine Verfahren bei der Zinkweissbereitung aus Zink besteht darin, dass man letzteres in Muffeln, Retorten oder Tiegel von feuerfestem Thon bringt, welche zu mehreren durch ein gemeinschaftliches Feuer zum Weissglühen gebracht werden; die darin sich entwickelnden Zinkdämpfe werden in einen Raum geleitet, in welchem sie mit heisser Luft zusammentreffen, zu Zinkoxyd verbrennen. Dies leitet man in mehrere mit einander verbundene Condensationskammern, welche unten trichterförmig zugehen, so dass das darin sich ansammelnde Zinkweiss leicht heraus, und durch angelegte Schläuche in untergestellte Fässer abgelassen werden kann. Zur Herstellung des erforderlichen Luftzuges in den Condensationskammern befindet sich entweder an der letzten eine Esse, oder es ist ein fortwährend thätiger Ventilator, ein sogenannter Exhaustor vor die Condensationskammern gelegt, welcher das gebildete Zinkweiss aus dem Oxydationsraum in die Condensationskammern schleudert. In diesen Condensationskammern selbst finden sich kreuzweis befestigte Bleche von Eisen oder Zink zur Beförderung des Absetzens des Zinkweisses, oder es sind darin zu gleichem Zweck abwechselnd oben und unten offene Scheidewände von Baumwollenzeug oder Leinwand angebracht.

In der dem Oxydationsraum am nächsten liegenden Condensationskammer sammelt sich in der Regel ein zinkhaltiges, graues Product an, das besonders gesammelt zu grauen Anstrichfarben verwendet wird, in den folgenden Kammern aber erscheint das Zinkweiss immer weisser und feiner, es wird auch gesondert in den Handel gebracht.

Bei der Zinkweissbereitung aus Erzen wird meistens ein weniger weisses, bei einem Cadmiumgehalt der Erze oft gelbliches Fabrikat erhalten. Die dazu genommenen Erze sind Gemenge von Rothzinkerz und Franklinit, Galmei, welche Zinkoxyd resp. -carbonat enthalten, oder Kieselzinkerze, welche beim Erhitzen mit Kalk Oxyd liefern, oder Blenden, die es beim Rösten an der Luft geben; ihr Oxyd resp. Carbonat wird durch Kohle reducirt, das reducirt Zink durch Luft oxydirt.

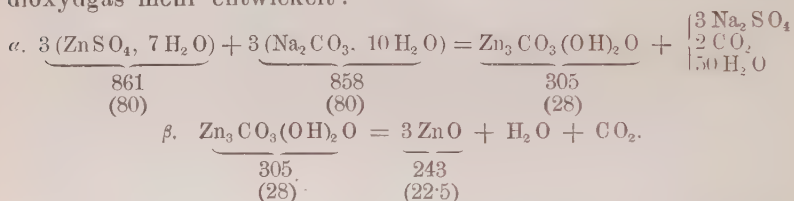
Zu Newark in New-Jersey, Nordamerika, werden Gemenge von Rothzinkerz und Franklinit zerkleinert mit Anthracit und Kalkstein gemengt in einem besonderen Ofen erhitzt. Die dabei entwickelten Zinkdämpfe treten in Röhren mit zugeführter Luft zusammen, das gebildete Zinkoxyd geht durch ein System von Canälen und Röhren und nach gehöriger Abkühlung durch baumwollene Säcke, in denen es zurückbleibt. — An anderen

Orten werden die mit Kohlen gemengten Erze auf dem Rost eines Ofens, der zuerst mit Koaks beschickt ist, geglühet, darauf unter den Rost ein Luftstrom geführt. Sobald Zink zu verdampfen beginnt, werden die entweichenden Dämpfe, welche bisher in einen Kamin geführt waren, nach den Condensationskammern geleitet, in denen sich das entstehende Zinkweiss absetzt, nachdem es vorher noch durch ein Canalsystem ging, in denen es sehr stark unter Luftzutritt erhitzt wurde, um ihm beigemengte Kohlentheilchen vollständig zu verbrennen (Taylor). — Zu Ongrée bei Lüttich besteht die Sohle des Ofens aus durchlöchernten Platten, unter welche Luft aus einem Ventilator geblasen werden kann. Nachdem die auf der Sohle des Ofens liegenden Koaks mit Hilfe des Luftzuges stark glühend gemacht sind, wird die Luft abgesperrt, die aus zerkleinertem Galmei und magerer Kohle bestehende Beschickung aufgegeben, die Thür des Ofens geschlossen und nun wieder unter die Sohle des Ofens Luft eingeblasen. Nach einiger Zeit beginnt die Reduction und Destillation des Zinks. Da mit den Zinkdämpfen auch feine Kohlentheilchen fortgehen, so werden sie durch ein Rohr in einen Condensator geleitet, welcher aus einer sehr langen zickzackförmig auf- und ablaufenden Blechröhre besteht, die an der unteren Spitze je zweier aufsteigenden Röhrentheile mit Hilfe eines Schiebers leicht in untergestellte Gefässe entleert werden können. In diesem sammelt sich sogenanntes Zinkgrau an. Wenn aber bei weiterem Erhitzen die Zinkdämpfe vollständig zu Zinkweiss oxydirt werden, so wird dies durch ein anderes, vorher verschlossen gewesenes Rohr in einen Condensator von eben solcher Form wie der Beschriebene geleitet, der Zinkgraucondensator aber abgesperrt. Nur zum Theil wird in ihm das Zinkweiss abgelagert, zum grössten Theil geht es in eine damit verdundene, gemauerte, mit Scheidewänden versehene Kammer, der Rest aber wird mittelst eines Exhaustors in Leinwandsäcke gepresst, in denen er sich vollständig absetzt.

Aus Zinkblende lässt sich Zinkweiss gewinnen, wenn sie abgeröstet mit verdünnter Salzsäure (Carnot), oder mit Calciumchlorid-, resp. Tachhydritlösung (Jungkann) ausgezogen wird, wobei das gebildete Zinkoxyd als Chlorid gelöst und aus dieser Lösung mit Kalkmilch Zinkhydroxyd gefällt wird, das gesammelt, gewaschen, getrocknet und geglühet Zinkweiss wird.

2) Reines Zinkoxyd, *Zincum oxydatum purum*, wurde früher als auf nassem Wege dargestellt „*Zincum oxydatum via humida paratum*“ genannt und wie noch jetzt durch Glühen von aus Zinksalzlösung mit Soda gefälltem basischem Zinkcarbonat gewonnen.

Es wird die Lösung von 80 Th. reinem krystallisirten Zinksulfat in 250 Th. Wasser unter Umrühren zu einer heissen Lösung von 90 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat in 1200 Th. Wasser gesetzt, nach einiger Zeit das gefällte, abgesetzte basische Zinkcarbonat auf Leinen gebracht, auf diesem noch einige Male nach einander mit heissem Wasser angerieben und endlich mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit neutral reagirt und durch Bariumchlorid nicht mehr getrübt wird. Das ausgewaschene basische Carbonat wird dann nach scharfem Trocknen zerrieben in einem hessischen Tiegel so lange gelinde geglühet, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser angeschüttelt beim Vermischen mit einer Säure kein Kohlendioxydgas mehr entwickelt:



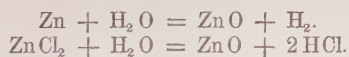
Genau ist die Menge des Zinkcarbonats nicht zu berechnen, da es wechselnd mehr oder weniger basisch ist, aber die Menge des Zinkoxyds muss der Rechnung entsprechen. Bei der Fällung des Carbonats muss mehr Natriumcarbonat genommen werden, als zur Zersetzung des Zinksulfats nöthig ist, auch die Zinksulfatlösung in die Natriumcarbonatlösung gegossen werden; denn nur so wird die Bildung eines basischen Zinksulfats vermieden, die leicht erfolgen könnte, wenn überschüssiges Zinksulfat genommen, oder die Natriumcarbonatlösung in die Zinksulfatlösung gegossen würde; in beiden Fällen würde sämmtliches oder doch das zuerst gefällte Zinkcarbonat mit unzersetzter Zinksulfatlösung in Berührung kommen. Es lässt sich das zur Fällung nöthige Natriumcarbonat nicht durch Kaliumcarbonat ersetzen, da es, abgesehen von chemisch reinem, aber zu theuern Salz, gewöhnlich silicathaltig ist und bei seiner Verwendung das Zinkcarbonat kieselsäurehaltig werden würde. Dagegen ist es nicht nöthig, das Zinksulfat stets krystallisirt anzuwenden; es genügt eine Lösung desselben direct zu zersetzen, nachdem ihr Sulfatgehalt nach der zu ihr verbrauchten Menge Zink wenigstens annähernd berechnet worden ist. Eine Fällung heisser Lösungen ist der kalter vorzuziehen, weil bei ersterer das entstehende Kohlendioxydgas leichter entweicht, der Niederschlag weniger voluminös, sondern compacter als bei kalter Fällung wird und sich deshalb leichter auswaschen lässt.



Das gefällte basische Carbonat darf nicht unnöthig lange, nicht zu stark geglühet werden, weil es sonst auch nach dem Erkalten gelblich bleibt; es lässt sich ganz weiss erhalten, wenn man es in einem Glaskolben über freiem Feuer mässig erhitzt, dann bleibt aber meistens etwas Carbonat dabei.

Zinkoxyd ist ein weisses, zartes, lockeres, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver von 5.6 spec. Gew., das beim Erhitzen citronengelb, beim Erkalten wieder weiss wird, auch wohl einen Stich ins Gelbliche behält, in hoher Temperatur nicht flüchtig ist, nicht schmilzt, nur stark leuchtet und hinterher noch längere Zeit im Dunkeln phosphorescirt. Es zieht aus der Luft, namentlich feuchter, langsam Kohlendioxyd an, ist in Wasser, Weingeist, auch in Zucker- und Glycerinlösung (s. Bleioxyd) unlöslich.

Beim Erhitzen in einem Porcellanrohr im Wasserstoffgase wird das amorphe Oxyd in krystallisirtes verwandelt, nachdem es zuerst zu Metall unter Wasserbildung reducirt worden ist ( $\text{ZnO} + \text{H}_2 = \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ ), und die Zinkdämpfe und Wasserdämpfe dann bei einer weniger hohen Temperatur wieder auf einander reagiren, Wasserstoff und krystallisirtes Zinkoxyd entstehen (Deville). Krystallisirtes Zinkoxyd entsteht auch beim Erhitzen von Zinknitrat in einem Porcellankolben (Brügelmann), ferner beim Erhitzen des amorphen Zinkoxyds im Sauerstoffgasstrome (Sidot), sowie beim Ueberleiten von Wasserdampf über Zink oder Zinkchlorid bei hoher Temperatur:



Krystallisirtes Zinkoxyd erscheint in hexagonalen Doppelpyramiden, hat 5.78 spec. Gew. Wie durch Wasserstoff kann das Zinkoxyd auch durch Kohle in hoher Temperatur zu Metall reducirt werden, aber beim Erhitzen in Kohlenoxyd bleibt es unverändert (Bell); beim Erhitzen mit Schwefel bildet es Zinksulfid unter Schwefeldioxydentwicklung ( $4\text{ZnO} + 3\text{S}_2 = 4\text{ZnS} + 2\text{SO}_2$ ), in Rothgluth wird es durch Chlor in Chlorid verwandelt, während Sauerstoff frei wird (R. Weber). Auch durch einen starken galvanischen Strom wird es stark erhitzt zersetzt, allein das frei werdende Zink verdampft, entzündet sich und verbrennt (Lapschin und Tichanowitz). Zinkoxyd löst sich langsam in kalter, rascher und reichlicher in heisser Kochsalzlösung, die Lösung nimmt alkalische Reaction an (Sierseh). In Säuren löst es sich als Salz, in Alkali-, Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung als Zinkat, z. B. in Natronlauge als Natriumzinkat,  $\text{Zn}(\text{ONa})_2$ ; es giebt mit conc. Zinkchloridlösung

zusammengebracht Zinkoxychlorid. Werden nach Böttger 2 Vol. Zinkweiss und 1 Vol. Zinkchloridlösung von 1.6 spec. Gew. zusammengerieben, so entsteht die zuerst von Sorel dargestellte und empfohlene plastische Masse; sie lässt sich zuerst wie Gyps in Formen giessen, wird bald darauf aber so hart wie Marmor, ändert sich in Frostkälte, Feuchtigkeit, siedendem Wasser, selbst in einer Temperatur von 300° nicht, widersteht auch concentrirten Säuren gut. Man verwendet sie daher vielfach wie Gyps, benutzt sie zu Anstrich von Zimmerwänden und Fussböden, wobei man sie erzeugt, indem man erst Zinkweiss mit Leimwasser aufträgt, dann darüber nach dem Trocknen Zinkchloridlösung streicht, worauf sich die Gegenstände mit Bimstein abreiben und wie mit Oelanstrich überzogen firnissen lassen.

Zu erkennen und zu bestimmen ist Zinkoxyd in salzsaurer Lösung in der S. 341 angegebenen Weise, zu prüfen auf seine physikalischen Eigenschaften und auf folgende Verunreinigungen: Auf Carbonat: Bei seiner Gegenwart wird das mit Wasser angeschüttelte Zinkoxyd auf Zusatz von Essigsäure Kohlendioxydgas entwickeln, welches Kalkwasser trüben würde; auf Natriumcarbonat, -sulfat, -chlorid: Der mit heissem Wasser bereitete wässrige Auszug des Zinkoxyds darf weder alkalisch reagiren, noch durch Bariumnitrat oder Silbernitrat getrübt werden, auch beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, der in eine Flamme gebracht diese gelb färbte; auf basisches Zinksulfat und Zinkoxychlorid: Es darf die verdünnte salpetersaure Lösung des Zinkoxyds, welches Natriumsulfat oder Natriumchlorid nicht enthält, oder dem sie vorher mit heissem Wasser entzogen sind, weder durch Bariumnitrat, noch durch Silbernitrat getrübt werden; auf Calcium- und Magnesiumcarbonat ist seine salzsaurer Lösung wie die Lösung des Zinkchlorids (S. 351), auf Blei, Cadmium und Eisen ebenfalls seine salzsaurer Lösung wie die des Zinks (S. 344) zu prüfen; auf Aluminiumoxyd: Wird die essigsaurer Lösung des Zinkoxyds mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumcarbonat und Ammoniak gemischt, so löst sich das gefällte Zinkcarbonat wieder auf, Aluminiumhydroxyd würde zurückbleiben und mit Kobaltoxydumitratlösung befeuchtet sich beim Erhitzen in der Löthrohrflamme himmelblau färben. Käufliches Zinkweiss ist ausser in angegebener Weise auf Carbonat, Calcium- und Magnesiumcarbonat, Cadmium, Eisen, Aluminiumoxyd noch zu prüfen auf metallisches Zink: Es veranlasst eine Wasserstoffentwicklung beim Uebergiessen des Zinkweiss mit verdünnter Salzsäure, es würde beim Uebergiessen desselben mit verdünnter Essigsäure anfangs ungelöst bleiben, sich hinterher in Salpetersäure unter Stickstoffdioxydgasentwicklung lösen; auf Blei (das ihm selten ganz fehlt): Die Lösung von 2 dg Zinkweiss in 2 g warmer, verdünnter Essigsäure darf nach dem Erkalten durch einige Tropfen Kaliumjodidlösung (1 : 20) kein gelbes Bleijodid ausscheiden, sich nicht gelb färben (Biltz); auf Zinksulfid: Dies würde Wasserstoffsulbidgas beim Uebergiessen des Zinkweisses mit Salzsäure entwickeln; auf Schwerspath: Das Zinkweiss löste sich bei seiner Anwesenheit nicht in Salzsäure auf.

Anwendung findet reines Zinkoxyd als innerliches Medicament gegen Epilepsie, Neuralgien, es wirkt in grösseren Gaben brechenenerregend, giftig; Gegenmittel bei Zinkvergiftungen

sind Milch, Thee, überhaupt gerbsäurehaltige Abkochungen. Das Zinkweiss oder käufliche Zinkoxyd dient zur Darstellung chemischer und pharmaceutischer Zinkpräparate, wird in Salbenform gegen Augenkrankheiten, bei Hautverletzungen, eiternden Wunden gebraucht. In der Pharm. germ. ist enthalten:

Unguentum Zinci, Zinksalbe, eine ganz weisse Mischung von 1 Th. käuflichem Zinkoxyd mit 9 Th. Rosensalbe.

Technische Verwendung findet Zinkweiss vorzüglich als Malerfarbe anstatt des Bleiweisses, vor dem es den Vorzug besitzt, dass es in einer Wasserstoffsulfidatmosphäre nicht schwarz wird, schädliche Wirkung auf Leben und Gesundheit der Anstreicher nicht ausübt, aber auch den Nachtheil hat, dass es als Farbe weniger gut deckt und atmosphärischen Einflüssen weniger gut widersteht. Natürlich muss zu Zinkweissfarben auch ein bleifreier Firniss genommen werden, den man erhält, wenn man Leinöl 8 Stunden lang mit 5 Proc. Braunstein kocht, dieser am besten in erbsengrossen Stücken in einem Beutel von Eisendrahtgewebe im Oel hängt. Ferner wird Zinkweiss verwendet in der Glasfabrikation statt Bleioxyds, als Zusatz zu Papiermasse, zur Herstellung von künstlichem Meerscham, von Rinmann's Grün, von Aetzbaryt (S. 200).

Zinkhydroxyd,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Es entsteht beim Mischen einer Zinksalzlösung mit Alkali- oder Ammoniaklösung, ist aber im Ueberschuss derselben als Zinkat löslich ( $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ ), erscheint so gefällt als weisser, gallertartiger Niederschlag, der beim Trocknen weisses Pulver wird. Lässt man aber eine gesättigte Lösung desselben in Natriumhydroxydlösung, also die concentrirte Lösung von Natriumzinkat,  $\text{Zn}(\text{ONa})_2$ , einige Zeit stehen, so krystallisirt in regulären Octaedern ein Zinkhydroxyd aus,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Bödecker), und lässt man Zink unter Ammoniaklösung mit Eisen oder Kupfer in Berührung, so scheidet sich Zinkhydroxyd in wasserhellen, rhombischen Säulen aus (Runge).

Oxysalze des Zinks. Sie bilden sich wie Magnesiumsalze (S. 317) aus Zink und den entsprechenden Zinkverbindungen, sind farblos, wenn die sie bildenden Säuren farblos sind, mit Magnesiumsalzen öfter isomorph, meistens in Wasser löslich; ihre Lösung schmeckt metallisch, reagirt gewöhnlich sauer. Zinksalze mit in der Hitze flüchtigen Säuren hinterlassen beim Glühen Zinkoxyd, jedoch geben dabei organisch-saure Zinksalze auch etwas verdampfendes Zink, welches durch die Kohle der organischen Säure aus dem Zinkoxyd reducirt wurde. Von unorganischen Zinksalzen sind in der Pharmacie und Medicin nur wenige gebräuchlich:

Zinksulfat (Schwefelsaures Zink),  $\text{ZnSO}_4 = \text{O}_2\text{Zn} \cdot \text{SO}_2$ , krystallisirt  $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz soll schon im 14. Jahrhundert in Kärnthen gewonnen worden sein, wird im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus als „weisser Vitriol“ bezeichnet, welcher in den Wässern zu Goslar vorkomme; es wurde dort aber erst im 16. Jahrhundert durch Auslaugen gerösteter Rammelsberger Erze mit Wasser gewonnen. Vitriole hiessen im Mittelalter mehrere glasähnliche, durchscheinende, glänzende Salze (vitrum, Glas), welche man ohne Kenntniss von ihrer verschiedenen Zusammensetzung zu haben, nach ihrer Farbe als grüner, blauer und weisser Vitriol unterschied. Letzteren nannte Agricola „atramentum candidum“, er hiess auch „weisser Galizenstein“, in welchem Namen sich Anklänge an den Namen „Calcit“ finden, unter dem der weisse Vitriol 1480 in den Taxen deutscher Apotheken aufgeführt gewesen sein soll.

Die Bestandtheile des weissen Vitriols blieben lange unbekannt, namentlich, mit was die in ihm, wie in allen Vitriolen vorkommende Schwefelsäure verbunden sei. A. J. Geoffroy suchte ihn 1727 vergeblich aus Schwefelsäure und Galmei darzustellen, weil dieser stets eisenhaltig war, L. Lemery unterschied ihn aber 1735 bestimmt vom Eisenvitriol, der calcinirt auch weiss ist und daher lange mit weissem Vitriol verwechselt wurde. In demselben Jahre erwähnte Hellot, dass Neumann Zink oder Galmei als die Base des weissen Vitriols ansehe, und diese Ansicht wurde sowohl von Hellot bestätigt, der aus einer Lösung von Zink in Schwefelsäure weissen Vitriol darstellte, als auch noch in demselben Jahre von G. Brandt, der beim Glühen von calcinirtem, weissen Vitriol mit Kohle und Kupfer letzteres in Messing, eine Legirung des Kupfers mit Zink, überführte, auch beim Verdunsten einer Lösung von Zink in Schwefelsäure weissen Vitriol krystallisirt erhielt. Der nunmehr als schwefelsaures Zink erkannte weisse Vitriol wurde von Mitscherlich quantitativ untersucht.

Zinksulfat findet sich als Zinkvitriol gewöhnlich mangan-, eisen-, kupfer- und magnesiumhaltig mit 6 oder 7 Mol. Wasser in derben, stalaktitenartigen, auch krustenartigen Massen, oder als mehr oder weniger glänzender, gelblicher, grauer Ueberzug von faserig-strahliger Textur auf Zinkblendelagerstätten im Rammelsberge bei Goslar, bei Fahlun in Schweden, Schaub (Cornwales) und Boudant (Schemnitz in Ungarn); er tritt öfter in Schwefelkies führenden Galmeilagern auf und entsteht durch Oxydation beim Einwirken der Atmosphäre auf Zinkblende, durch Verwitterung von Schwefelkies, aus dem Schwefelsäure entsteht, welche Zinkblende und Galmei in Zinkvitriol umsetzt.



Palmieri fand es unter den Sublimationsproducten auf dem Vesuv. Das Zinksulfat bildet sich beim Lösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, beim Einwirken derselben Säure auf Zinkoxyd und -hydroxyd unter Wasserbildung, auf Zinkcarbonat unter Kohlendioxydentwicklung, auf Zinksulfid unter Wasserstoffsulfidentwicklung ( $\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ ); es bildet sich ferner beim Erhitzen von Zinksulfid mit oxydirend wirkenden Stoffen, z. B. mit Salpetersäure, Königswasser, sowie beim Erhitzen desselben an der Luft, wobei es deren Sauerstoff aufnimmt, neben Sulfat aber auch basisches Sulfat und Oxyd entstehen.

Der im Handel vorkommende rohe Zinkvitriol, *Zincum sulphuricum crudum*, wird durch Rösten und Auslaugen von Zinkblende und blendehaltigen Blei- und Kupfererzen mit Wasser oder Schwefelsäure gewonnen. In den Vitriolsiedereien bei Goslar werden dazu Erze des Rammelsberges verwendet, welche neben Zinkblende Schwefelkies ( $\text{FeS}_2$ ), Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ ) und Bleiglanz ( $\text{PbS}$ ) enthalten. Sie werden drei Male nach einander in Haufen geröstet, wobei sämmtlich Sulfide in Oxyde und Sulfate übergehen, von letzteren aber bei der im Rösthaufen allmählig steigenden Temperatur sich zuerst die Sulfate des Eisens und Kupfers in Oxyde zersetzen, während erst später Zinksulfat zu Oxyd wird, das Bleisulfat fast ganz unverändert bleibt. Wird daher, wie es geschieht, das Röstgut nach erfahrungsmässig genügender Zeit mit Wasser ausgelaugt, so bleiben Kupfer- und Eisenoxyd, auch Bleisulfat nebst wenig Zinkoxyd und basischem Zinksulfat ungelöst, die Lösung aber enthält hauptsächlich Zinksulfat, nur wenig Sulfate von Eisen, Kupfer, Mangan. Der ungelöst gebliebene Rückstand dient zur Gewinnung von Kupfer und Blei.

Enthalten die zu verarbeitenden Erze fast nur Zinkblende, wenig Sulfide des Eisens, Kupfers, Bleis, so geben sie beim Rösten fast nur Zinkoxyd und basisches Zinksulfat, die in Wasser unlöslich sind; dann müssen sie statt mit Wasser mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen werden.

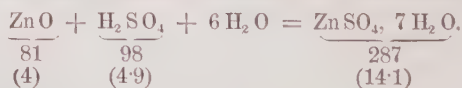
Die Auszüge der gerösteten Erze, die Rohlaugen, werden in der Regel vor ihrem Versieden 5 bis 6 Stunden in flachen Bleipfannen bis nahe zum Sieden erhitzt, damit gelöstes Eisenoxydsulfat sich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in ausscheidendes basisches Eisenoxydsulfat umwandeln kann; sie bleiben darnach 16 bis 20 Tage lang mit hinein gehängten Zinkplatten stehen, damit ihr Kupfersulfat zersetzt, durchs Zink das Kupfer ausgefällt wird. Erst dann werden die geklärten, ziemlich eisen- und kupferfreien Auszüge in Siedpfannen bis zum

spec. Gew. 1.54 verdampft, in besonderen Kühlbütten auf etwa 70° abgekühlt, und in die Krystallisirfässer gebracht, in denen der Vitriol allmählig auskrystallisirt. Die dabei fallenden Mutterlaugen werden so lange wieder mit Rohlauge zusammen eingedampft, bis sie zu eisen- und kupferhaltig werden, dann wird aus ihnen noch Kupfer gewonnen.

Bevor der auskrystallisirte Zinkvitriol in den Handel kommt, wird er theilweis entwässert. Man schmilzt ihn in kupfernen Kesseln in seinem Krystallwasser, setzt unter Umrühren grössere Mengen hinzu, bis er endlich unter Verlust von etwas Wasser in einen breiigen Zustand übergegangen ist; dann wird er mit kupfernen Löffeln in längliche Kästen geschöpft, in denen er erst gerührt werden muss, endlich aber zu einer weissen, festen, feinkörnigen Masse erkaltet. Diese wird durchgeseiht, das Pulver durch Festschlagen mit Brettern in Brodeform gebracht, in der es meistens im Handel vorkommt. Solcher Zinkvitriol ist weiss, zeigt einen Bruch wie Hutzucker, enthält etwa 40 bis 42 Proc. Wasser, bis 5 Proc. Manganoxydulsulfat und Eisenoxydulsulfat, von denen letzteres häufig sein Gelbwerden an der Luft veranlasst, weil es sich oxydirt, in basisches Oxydsulfat übergeht.

Reines Zinksulfat bezeichnet die Pharm. germ. als Schwefelsaures Zinkoxyd, *Zincum sulfuricum* (Reiner weisser Vitriol, *Vitriolum album purum*). Es wird aus Zinkweiss oder Zink, seltener, und nicht mit Vortheil, aus rohem Zinkvitriol dargestellt.

a) Aus Zinkweiss. Es werden 4 Th. desselben in 5 Th. vorher mit 20 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur erwärmten Lösung wird ein Stückchen reines Zink gesetzt, das sich nicht ganz lösen darf, die filtrirte Lösung in einer Porcellanschale zur Krystallisation eingedampft, so lange daraus noch Krystalle zu gewinnen sind. Die Krystalle des Sulfats werden auf einem Trichter gesammelt, mit wenig Wasser abgewaschen und auf Fliesspapier ausgebreitet an der Luft getrocknet:

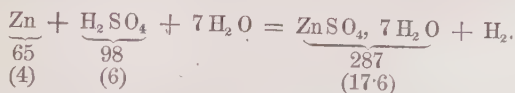


Bei der meistens grossen Reinheit des Zinkweisses kann das Präparat in dieser Weise leicht bei Verwendung reiner Schwefelsäure rein erhalten werden. Dass der geringe Ueberschuss von Schwefelsäure zuletzt durch etwas Zink, und nicht durch Zinkweiss, in Sulfat übergeführt wird ist nothwendig, denn bei einem Ueberschuss von Zinkweiss würde sich basisches Zinksulfat bilden, es würden etwa vorhandene Blei-, Kupfer- und Arsenverbindungen

gelöst bleiben, während sie durch überschüssiges Zink zersetzt und ihre Metalle gefällt werden (S. 348). Bei einem Eisen- und Magnesiumgehalt des Zinkweisses ist es jedoch zur Zinksulfatbereitung nicht vortheilhaft zu verwenden, denn es müsste ersterer aus seiner Lösung in Schwefelsäure wie aus der billiger darzustellenden Lösung des Zinks in Schwefelsäure entfernt werden (s. unten), die Entfernung des letzteren wäre sehr umständlich und doch nothwendig, da das entstehende Magnesiumsulfat mit Zinksulfat isomorph ist und mit ihm bis zuletzt auskrystallisiren würde. Da ist es leichter aus Zink zu bereiten.

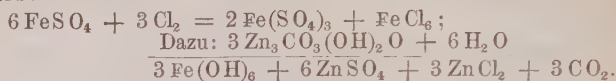
b) Aus käuflichem Zink. Es werden 4 Th. desselben gekörnt in einer Porcellanschale mit 6 Th., vorher mit 30 Th. Wasser verdünnter, englischer Schwefelsäure übergossen und unter öfterem Umrühren mässig erwärmt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet, das Zink ziemlich gelöst ist. Darauf wird zur Lösung noch  $\frac{1}{10}$  Th. des schon gelösten Zinks gesetzt, das Ganze etwa 12 Stunden lang digerirt, dann filtrirt, das Filtrat mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und von dieser Mischung  $\frac{1}{16}$  bis  $\frac{1}{20}$  Th. vorweg genommen. Während dieser mit einem geringen Ueberschuss von Natriumcarbonatlösung gemischt, das gefällte basische Zinkcarbonat abfiltrirt und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen wird, wird die übrig gebliebene Zinklösung mit Chlorgas gesättigt, dann das gefällte Zinkcarbonat dazu gesetzt und die Mischung unter öfterem Umschütteln 12 bis 24 Stunden stehen gelassen.

Wenn darnach eine Probe der zu filtrirenden Lösung nicht mehr durch Gerbsäure violett gefärbt und gefällt wird, so wird die ganze Mischung filtrirt, das Filtrat in einer Porcellanschale zur Krystallisation eingedampft, das nach dem Erkalten der Lösung auskrystallisirte Sulfat gesammelt und wie oben angegeben gewaschen und getrocknet:



Da das käufliche Zink öfter Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen enthält, welche bei seinem Lösen in Schwefelsäure ganz, oder theilweis mit gelöst werden, so muss nothwendig die Lösung mit einem Ueberschuss von Zink einige Zeit digerirt werden, um durch Zink jene Metalle auszufällen. Es ist das einfacher als die Lösung mit Schwefelsäure stark anzusäuern und mit Wasserstoffsulfid daraus jene Metalle als Sulfide auszufällen, was auch unbequem ist, da die saure Lösung eine grosse Menge des hernach hinzu zu setzenden basischen Zinkcarbonats auflösen

wird. Dieses soll nämlich die Lösung von Eisen befreien, welches durch Zink nicht gefällt wird. Es ist darin als Eisenoxydsulfat gelöst, wird aber durch das dazu geleitete Chlor in Eisenoxydsulfat resp. Eisenchlorid verwandelt, welche beide durch basisches Zinkcarbonat unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zersetzt werden:

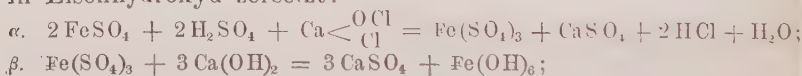


Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung ist eisenfrei, wenn Gerbsäure daraus kein Eisenoxydtannat mehr ausscheidet, sie lässt beim Verdunsten nur Zinksulfat auskrystallisiren, die entstandene geringe Menge Zinkchlorid bleibt in der Mutterlauge.

Soll das Eisen aus einer Zinksulfatlösung durch basisches Zinkcarbonat als Hydroxyd gefällt werden, so muss es als Oxydsalz gelöst sein; dazu kann es aber ausser durch Chlor noch in anderer Weise oxydirt werden, z. B. in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Natriumhypochloritlösung (Grüneberg):



oder durch Chlorkalklösung, auch durch Chlorkalk selbst, wobei ein Kalkgehalt desselben das gebildete Eisenoxydsulfat sogleich in Eisenhydroxyd zersetzt:



oder durch Zusatz von etwa  $\frac{1}{20}$  Th. Salpetersäure:



Das nach der ersten Methode gelöst bleibende Natriumsulfat bleibt beim Verdunsten der mit basischem Zinkcarbonat von Eisen befreiten Zinksulfatlösung grösstentheils in der vom auskrystallisirenden Zinksulfat ablaufenden Mutterlauge; das nach der zweiten Methode gebildete Calciumsulfat bleibt mit dem überschüssigen Zinkcarbonat fast ganz ungelöst. Soll jedoch reine Zinksulfatlösung direct zur Fällung von basischem Zinkcarbonat verwendet werden, so ist es besser die Oxydation des Eisensalzes nicht durch Chlorkalk, sondern nach einer der anderen Methoden auszuführen, denn es könnte leicht von gelöstem Calciumsulfat auch etwas Calciumcarbonat in das basische Zinkcarbonat kommen.

Anstatt des basischen Zinkcarbonats kann mit Wasser zum Brei angeriebenes Zinkweiss zur Ausfällung des Eisenhydroxyds aus der Zinksulfatlösung dienen; es ist der mit Chlor behandeltem



Zinksulfatlösung zuzusetzen und die Mischung zu digeriren, bis sie sich eisenfrei erweist.

c) Aus rohem Zinkvitriol ist reines Sulfat selten mit Vortheil darzustellen, da er neben dem freilich leicht fortzuschaffenden Eisen fast stets Magnesium- und Manganoxysulfat enthält, diese aus seiner Lösung nur umständlich entfernt werden können, und doch entfernt werden müssen, da sie mit dem auskrystallisirenden Zinksulfat zusammen krystallisiren würden.

Ist Zinksulfat bei gewöhnlicher Temperatur aus seiner Lösung krystallisirt, so bildet es farblose, rhombische, mit Magnesiumsulfat isomorphe Prismen von 1.95 spec. Gew.; es ist geruchlos, schmeckt herbe, salzig, ekelhaft metallisch, verwittert etwas beim Liegen an der Luft, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, verliert bald bei 50° fünf Mol. Krystallwasser, bei 100° das sechste, dagegen das siebente erst sehr langsam im Luftstrome bei 110°, oder schneller bei 230 bis 240°. Das zurückbleibende wasserfreie Salz ist eine weisse, zerreibliche Masse von 3.4 spec. Gew., die bei starkem Erhitzen Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff giebt (I. 279) unter Hinterlassung eines basischen Salzes. Ein basisches Zinksulfat,  $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)_3\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet sich auch beim Sieden einer Zinksulfatlösung mit Zink oder Zinkoxyd und fällt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in glänzenden Schuppen nieder; bei anhaltendem starken Glühen wird es Zinkoxyd. Ausser diesem existiren noch andere basische Zinksulfate (Schindler).

Zinksulfat ist in Wasser löslich, die Lösung reagirt sauer, in absolutem Weingeist ist es unlöslich; nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser

|                   | Krystallisirtes<br>Zinksulfat: | Wasserfreies<br>Zinksulfat: |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| bei 10° . . . . . | 138.21 . . . . .               | 48.36                       |
| 20 . . . . .      | 161.5 . . . . .                | 53.10                       |
| 30 . . . . .      | 191.0 . . . . .                | 58.50                       |
| 50 . . . . .      | 263.8 . . . . .                | 68.75                       |
| 100 . . . . .     | 653.6 . . . . .                | 95.60                       |

Die specifischen Gewichte der wässrigen Lösungen des krystallisirten Zinksulfats sind nach Gerlach bei 15°:

|                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| bei 5 Proc. = 1.028 | bei 35 Proc. = 1.231 |
| 10 " = 1.059        | 40 " = 1.270         |
| 15 " = 1.123        | 45 " = 1.310         |
| 20 " = 1.157        | 50 " = 1.353         |
| 25 " = 1.193        | 55 " = 1.398         |
| 30 " = 1.231        | 60 " = 1.445         |

Zinksulfat bildet leicht übersättigte wässrige Lösungen (S. 107). Wird eine wässrige Lösung so weit concentrirt, dass sie

bei 50 bis 55° Krystalle ausscheidet, so sind diese monoklin und wasserärmer, als das gewöhnliche Sulfat; sie entsprechen der Formel  $\text{ZnSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$  und sind einem entsprechenden Magnesiumsulfat isomorph (S. 322). Dasselbe Salz entsteht beim Erhitzen von gewöhnlichem Zinksulfat in einem offenen Rohr bei 52°. Zwischen 50 bis 35° krystallisirt aus Zinksulfatlösung ein noch wasserärmeres Salz,  $\text{ZnSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ , dass auch beim Erwärmen des gewöhnlichen Sulfats mit 85-procentigem Weingeist zu erhalten ist. Endlich aus siedender concentrirter Lösung scheidet sich ein körniges Salz aus,  $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ , welches im Wassergehalt einem bei 20° neben concentrirter Schwefelsäure getrockneten gewöhnlichen Zinksulfat gleicht. Auch durch Zusatz von Schwefelsäure wird der Wassergehalt des auskrystallisirenden Sulfats geändert: Bei 0° krystallisiren aus sauren Lösungen rhombische und rhomboëdrische Krystalle mit 7 Mol. Wasser, bei 100° fällt aus ihnen pulvrig-krystallinisches Sulfat mit 2 Mol.; aus sehr sauren Lösungen bilden sich auch monokline Prismen eines Hydrosulfats,  $\text{ZnH}_2(\text{SO}_4)_2, 8 \text{H}_2\text{O}$ , die schwerer als die des Sulfats in Wasser löslich sind (von Kobell).

Mit den Sulfaten des Magnesiums, der Alkalimetalle, auch des Ammoniums, bildet das Zinksulfat Doppelsalze, wenn es mit ihnen aus gemeinschaftlicher Lösung krystallisirt; man kennt z. B. Zinkmagnesiumsulfat,  $\text{ZnMg}(\text{SO}_4)_2, 14 \text{H}_2\text{O}$ , Zinkkaliumsulfat,  $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ , Zinkammoniumsulfat,  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ , diesämmtlich in monoklinen Prismen krystallisiren, dann ein zerfliessliche Tafeln bildendes Zinknatriumsulfat,  $\text{ZnNa}_2(\text{SO}_4)_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ . Aus einer gemeinschaftlichen Lösung von Zink-, Kupfer- und Eisenoxydulsulfat scheiden sich Krystalle aus, welche alle drei Sulfate enthalten, obgleich jedes für sich besonders verschieden krystallisirt, das Zinksulfat rhombisch, das Kupfersulfat triklin, das Eisenoxydulsulfat monoklin, die entstehenden Krystalle ändern ihre Form je nach dem Vorwiegen des einen oder andern Sulfats.

Im Ueberschuss von Alkalihydroxydlösung oder Ammoniaklösung ist der zuerst durch diese Reagentien in Zinksulfatlösung entstehende Niederschlag von Zinkhydroxyd als Zinkat löslich (S. 341). Wird das wasserfreie Sulfat mehrere Stunden einem Strome von Ammoniakgas ausgesetzt, so verwandelt es sich unter Erwärmung und bedeutender Volumenvergrösserung in eine pulvrige Verbindung,  $\text{ZnSO}_4, 5 \text{NH}_3$  (Isambert).

Zu erkennen ist Zinksulfat wie alle Zinksalze (S. 340), ferner wie in Wasser lösliche Sulfate (I. 407); seine Menge berechnet sich aus der der Schwefelsäure, oder aus der des daraus darzustellenden Zinkoxyds (S. 341): 100 Th.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 164.28$  Th.  $\text{ZnSO}_4$ , oder 292.85 Th.  $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$ ; 100 Th.  $\text{ZnO} = 198.76$  Th.  $\text{ZnSO}_4$ , oder 354.32 Th.  $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$ .

Zu prüfen ist Zinksulfat auf Arsen, Kupfer, Cadmium, wie Zink (S. 344), auf Eisen, Calcium, Magnesium wie Zinkchlorid (S. 351); nur braucht beim Prüfen auf Eisen mit Gerbsäure die Zinksulfatlösung nicht vorher mit Essigsäure versetzt zu werden, da sie nicht wie Zinkchloridlösung durch das Reagens gefällt wird. Auf Mangan, zugleich auf Eisen, Calcium, Magnesium: Sie bleiben sämmtlich als Hydroxyde resp. Hydroxydul ungelöst, wenn die Zinksulfatlösung mit überschüssigem Natriumhydroxyd gemischt wird, während das gefällte Zinkhydroxyd sich löst; giebt dieser Rückstand beim Schmelzen mit Salpeter auf Platinblech eine grüne Schmelze, so ist Mangan zugegen; wird seine Lösung in verdünnter Salpetersäure durch Kaliumsulfocyanat roth gefärbt, so enthält sie Eisen; wird sie mit Ammoniumhydrosulfid ausgefällt und filtrirt, so ist im Filtrat Calcium und Magnesium wie bei Zinkchlorid angegeben nachzuweisen. Auf Alkalisulfat, zugleich auf Magnesium: Zur Lösung von 1 Th. Zinksulfat in 10 Th. Wasser wird eine Lösung von 0.2 Th. Bleiacetat in 10 Th. Wasser gesetzt, das ausgefällte Bleisulfat wird abfiltrirt, das Filtrat mit Wasserstoffsulfid gesättigt, um noch gelöstes Blei und Zink zu fällen. die von dem Niederschlag abfiltrirte essigsäurehaltige Lösung mit etwas Salzsäure vermischt verdampft: es darf kein Magnesium- resp. Alkalichlorid hinterbleiben. Auf Chloride: Die Zinksulfatlösung (1 : 20) darf durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Anwendung findet reines Zinksulfat als Medicament, seine wässrige Lösung wirkt äusserlich angewendet ätzend, zusammenziehend, wird bei Augenentzündungen, bei Entzündungen der Schleimhäute angewendet, innerlich genommen wirkt es in kleinen Gaben adstringirend, in grösseren brechenenerregend, in grossen Gaben giftig. Der käufliche Zinkvitriol dient zur Gewinnung anderer Zinkpräparate, zur Darstellung von Farben, von Sauerstoff (I. 279), wird als Beize in der Kattundruckerei, zur Firnissbereitung, auch zum Imprägniren von Holz und Häuten zwecks ihrer Conservation verwendet.

Zinkcarbonat, Kohlensaures Zink,  $\text{ZnCO}_3$ , =  $\text{O}_2\text{Zn.CO}$ . Ist das neutrale Salz der Kohlensäure, kommt als Mineral unter dem Namen Zinkspath oder Smithsonit vor (S. 332), ist nicht durch Zersetzung neutraler Zinksalze in wässriger Lösung mit Alkalicarbonaten zu erhalten, der dabei stets unter Kohlendioxydentwicklung entstehende Niederschlag ist basisches Zinkcarbonat (s. unten). Wird aber ein solcher mit einer Ammoniumhydrocarbonatlösung digerirt, so verwandelt er sich in weisses, pulvriges, neutrales Salz,  $2\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (Deville); wird er ferner in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelöst, so scheidet die Lösung an der Luft stehend allmählig ein körniges Pulver ab, das nach Schindler neutrales, nach Anderen doch basisches Carbonat sein soll; wird endlich eine solche Lösung des basischen Salzes in kohlensäurehaltigem Wasser einem Druck von 4 bis 6 Atmosphären ausgesetzt, so scheidet sich neutrales Carbonat aus (Wagner).

Das natürlich vorkommende Zinkcarbonat, der Zinkspath,

ist ein Hauptbestandtheil des Galmeis (S. 332), des wichtigsten der Erze für die Zinkgewinnung.

Basisches Zinkcarbonat kommt als Mineral unter dem Namen Zinkblüthe vor,  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ , findet sich in blassgelben, nierförmigen, erdigen Massen mit glänzendem Strich bei Bleiberg und Raibel (Kärnthen), in Santander (Spanien) und Auronzo (Lombardei). Das durch Fällung einer Zinksalzlösung mit Alkalicarbonatlösung stets unter Kohlendioxydentwicklung entstehende basische Zinkcarbonat ist je nach Concentration, Temperatur und Mengenverhältnissen der Lösungen verschieden zusammengesetzt, seine Zusammensetzung ändert sich auch noch beim Trocknen. Je verdünnter und wärmer die Lösungen sind, je höher die Temperatur bei seinem Trocknen war, um so basischer ist das Carbonat (H. Rose). Verschieden basisch sind auch die Carbonate zusammengesetzt, welche durch Alkalihydrocarbonate entstehen: Beim Fälln einer Zinksulfatlösung mit überschüssigem Alkalihydrocarbonat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht  $\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  (H. Rose), mit Natriumsesquicarbonat entsteht  $\text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (Boussingault); bei Verwendung concentrirter Lösungen von Zinksulfat und Natriumcarbonat entsteht bei gewöhnlicher Temperatur  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6, 4\text{H}_2\text{O}$ , bei Verwendung verdünnter Lösungen  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2\text{O}$ , bei Anwendung eines Ueberschusses von Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur  $\text{Zn}_{11}(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_{14}, 7\text{H}_2\text{O}$ , bei wärmerer Temperatur und Trocknen des Niederschlags  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (H. Rose). Siehe auch basisches Zinkcarbonat aus Zink in lufthaltigem Wasser S. 340.

Darstellung eines basischen Zinkcarbonats s. Zinkoxyd (S. 358). Bei seiner Fällung löst sich etwas von ihm in der wenig Kohlensäure enthaltenden Mischung der Lösungen, es ist schwer ganz alkalifrei beim Waschen mit Wasser zu gewinnen. Nach dem Trocknen bei mässig warmer Temperatur ist es ein weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, das wie alle basischen Zinkcarbonate bei  $200^\circ$  Kohlendioxyd abgibt und Zinkoxyd wird.

Zu erkennen ist es an der Kohlendioxydentwicklung beim Uebergiessen mit Säuren und den Reactionen auf Zink, welche es selbst, sowie seine Lösung in Salzsäure, geben. Zu prüfen ist es auf Verunreinigungen wie Zinkoxyd.

Es wird als Medicament wohl nie verwendet, aber zur Darstellung anderer Zinkpräparate gebraucht.

Mit Schwefel verbunden findet sich Zink in zwei Sulfiden, von denen keins in der Pharmacie Verwendung findet, das eine in der chemischen Analyse als Hydrat öfter dargestellt wird:



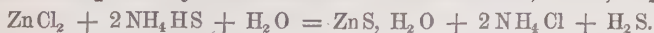
ZnS Zinksulfid  
ZnS<sub>5</sub> Zinkpentasulfid.

Zinksulfid (Zinksulfuret), ZnS. Kommt als Mineral unter dem Namen Blende, Zinkblende vor (S. 353). Sie ist blassgelb bis braunschwarz, gewöhnlich eisen- und bleihaltig, hat 3·5 bis 4·2 spec. Gew., ist dimorph, erscheint ausser in regulären, zuweilen als Wurtzit in hexagonalen Krystallen, löst sich in Säuren nur langsam.

Zinksulfid entsteht nur in sehr geringer Menge beim Einwirken von Schwefeldampf auf rothglühendes Zink, oder beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit Zink, weil Schwefel eher verdampft, bevor er sich mit dem Metall verbinden kann. Aber es entsteht beim Erhitzen von Zinkfeile mit Zinnober unter Entweichen von Quecksilberdämpfen ( $\text{Zn} + \text{HgS} = \text{ZnS} + \text{Hg}$ ); beim Erhitzen von Zinkoxyd in Schwefeldampf unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ( $4\text{ZnO} + 3\text{S}_2 = 4\text{ZnS} + 2\text{SO}_2$ ) [Despretz], oder in Wasserstoffsulfidgas unter Wasserbildung ( $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$ ); beim Erhitzen von wasserfreiem Zinksulfat mit Schwefel, oder Kohle ( $\text{ZnSO}_4 + \text{C}_4 = 4\text{CO} + \text{ZnS}$ ) [Berthier]; beim längeren Einwirken von Wasserstoffsulfidgas auf unter Wasser befindliches Zinkcarbonat ( $\text{ZnCO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) [Naudin und de Monthelon].

Das künstlich dargestellte Zinksulfid ist theils amorph, theils krystallinisch: das amorphe ist pulvrig, blassgelb, hat 3·92 spec. Gew. (Karsten), das krystallisirte bildet hexagonale Prismen wie der Wurtzit. Letzteres entsteht aus amorphem, wenn dies in einer Porcellanröhre lebhaft rothglühend mit darüber geleitetem Wasserstoffgas zusammentrifft, das krystallisirte setzt sich dann im kälteren Theil der Röhre an, da es nur sehr schwer schmelzbar ist. Je nachdem es amorph oder krystallisirt ist löst es sich leichter oder schwerer in Mineralsäuren. Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Zinksulfid mit 12 Th. Schwefel und 12 Th. Kaliumcarbonat entsteht eine Masse, die zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und durch Abschlämmen von unzersezt gebliebenem Zinksulfid befreiet ein Zinkkaliumsulfid,  $\text{Zn}_3\text{K}_2\text{S}_4$ , als gelbliches, krystallinisches Pulver hinterlässt.

Aus neutraler Zinksalzlösung fällt Ammoniumhydrosulfid weisses amorphes hydratisches Zinksulfid,  $\text{ZnS}, \text{H}_2\text{O}$ :



Dies Zinksulfidhydrat verliert beim Trocknen Wasser, bei 150° wird es  $4\text{ZnS}, \text{H}_2\text{O}$ , endlich wasserfreies Sulfid (Souhay); es ist wie in Wasser auch in Alkalilösung unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure löslich; daher

wird Zink durch Wasserstoffsulfid aus neutraler Lösung nur unvollständig, aus salzsaurer gar nicht gefällt, wohl aber aus einer Zinkacetatlösung vollständig als Sulfidhydrat ausgeschieden. Das hydratische Zinksulfid oxydirt sich im feuchten Zustande nur sehr wenig an der Luft, ohne merkliche Erwärmung.

Zinkpentasulfid,  $\text{ZnS}_5$ , scheidet sich aus neutraler Zinksalzlösung auf Zusatz von Kaliumpentasulfid als wasserhaltiger, weisser Niederschlag ab, der beim Trocknen strohgelb wird, beim Glühen unter Luftabschluss in Zinksulfid und Schwefel zerfällt (Schiff).

Mit Phosphor verbindet sich Zink zu Zinkphosphid,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ , wenn es fein vertheilt, oder als Dampf im Wasserstoffstrom mit Phosphordampf zusammentrifft (s. S. 345); es ist eine graue Masse, in letzterer Weise dargestellt eine Masse mit glänzendem Bruch (Vigier und Schrötter), wird auch in Prismen erhalten, ist luftbeständig, wird durch Säuren, auch organische Säuren, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas zersetzt. Lässt man Phosphordampf über zur Rothgluth erhitztes Zink oder Zinkoxyd streichen, so erhält man neben dem erwähnten ein anderes Zinkphosphid,  $\text{ZnP}_2$ , in gelben, braunen oder rothen, feinen Prismen, welche, mit Vorsicht erhitzt, sich roth färben und von Säuren nur langsam angegriffen werden (Renault). Es ist von Curie und Vigier als Medicament statt anderer Phosphorpräparate anzuwenden empfohlen, wirkt in grösseren Gaben giftig bei Menschen und Thieren.

## Cadmium. Cadmium.

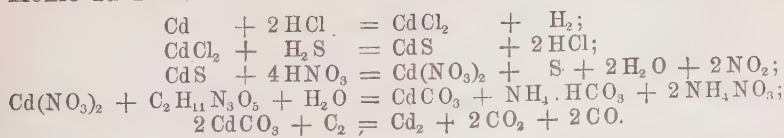
Cd. 111.6.

Es ist eins der jüngeren Metalle, auf welches 1817 Stromeyer in Göttingen bei der Untersuchung eines im Handel vorgekommenen Zinkcarbonats dadurch aufmerksam wurde, dass dies beim Glühen kein weisses, sondern ein gelbliches Oxyd hinterliess, obgleich es eisenfrei war; er erkannte, dass dies von der Beimischung des Oxydes eines neuen Metalls herrühre, das er alsbald in geringer Menge auch aus anderen Sorten Zinkoxyd und aus Zink darstellte. Gleichzeitig untersuchte Hermann in Schönebeck ein aus schlesischen Zinkerzen dargestelltes, von ihm zu arzneilicher Verwendung in den Handel gebrachtes Zinkoxyd, welches in Magdeburg als arsenhaltig confiscirt war, weil seine salzsaure Lösung mit Wasserstoffsulfid einen gelben, wie Arsensulfid ausschenden Niederschlag gegeben hatte; er fand es

arsenfrei und entdeckte darin das Oxyd eines neuen Metalls. Auch Meissner in Halle und Karsten in Berlin beobachteten gleich darauf das neue Metall; Letzterer schlug dafür in Anbetracht der gelben Farbe seines Sulfids, welches zuerst auf die Entdeckung des Metalles geführt hatte, den Namen Melinum (melinus, quittengelb) vor, Gilbert nannte es Junonium, John und Staberoh dem Berliner Chemiker Klaproth zu Ehren Klaprothium, endlich Stromeyer, der schon im September 1818 die vollständige Untersuchung des neuen Metalls veröffentlichte, in Hinblick auf sein Vorkommen im Ofenbruch (cadmia fornacum, S. 331) Cadmium. Nur ein Cadmiumpräparat findet zuweilen noch als Medicament Verwendung und ist in der Pharm. germ. aufgenommen.

Cadmium kommt in der Natur nicht gediegen vor, selten als Sulfid, dem Greenockit,  $\text{CdS}$ , der bei Bishopstown in Schottland zuerst, später auch in Böhmen und Pennsylvanien gefunden wurde. Aber die meisten Zinkerze sind cadmiumhaltig (2 bis 3 Procent); in der Sonnenatmosphäre ist von Lockyer Cadmium entdeckt. Da Cadmium sich leichter als Zink beim Erhitzen verflüchtigt, so treten bei der Zinkgewinnung, der Destillation der Zinkerze mit Kohle, die Cadmiumdämpfe vor den Zinkdämpfen auf; die ersten Dämpfe oxydiren sich vorzugsweise auf Kosten des Sauerstoffs der Luft in den Retorten und Vorlagen, so kommt es, dass ein 5 bis 6 Proc. Cadmium enthaltender Zinkstaub gewonnen wird, aus dem durch wiederholte Destillation mit Kohle bei möglichst niedriger Temperatur fast reines Cadmium gewonnen werden kann; es kommt in dünne Stangen gegossen in dem Handel vor.

Um ganz reines Cadmium zu gewinnen muss seine Lösung in Salzsäure, eine Cadmiumchloridlösung, mit Wasserstoffsulfid gesättigt, das dadurch ausgefällte Cadmiumsulfid in Salpetersäure gelöst werden; aus dieser Lösung wird durch Ammoniumcarbonat weisses Cadmiumcarbonat gefällt, dies durch Destillation mit Kohle zu Metall reducirt:



Cadmium ist ein weisses, schwach bläulichweisses, glänzendes Metall von dichtem Gefüge, hackigem Bruch; es hat 8.54 spec. Gew., nach dem Hämmern 8.667 (Schröder), ist weich, doch härter als Zinn, biegsam und knirscht dabei wie Zinn, ist dehnbar, lässt sich zu Draht ausziehen und in dünne Blättchen

schlagen. Seine spec. Wärme bestimmte Regnault zu 0·0567, Bunsen zu 0·0548. Es schmilzt bei 320° (Rudberg), siedet bei 772° (Carnelley und Williams), sein dunkelgelber Dampf schmeckt widerlich, verursacht Kopfschmerzen (Wood), hat 3·94 spec. Gew. (Deville und Troost). An der Luft läuft es allmählig an, beim Erhitzen verbrennt es dann zu braunem Oxyd; wird es in einem kleinen Porcellantiegel über der Gebläselampe erhitzt, so beginnt es lebhaft zu siedend, und der entweichende Dampf verbrennt mit mächtiger, düster rother Flamme unter Ausstossung dichter brauner Wolken von Cadmiumoxyd (Gramp). Wird das Metall aber im Wasserstoffgasstrome erhitzt, so verdampft es schon merklich bei 440° (de Souza), und weiterhin sublimirt es in Octaëdern, Dodecaëdern und anderen Formen des regulären Systems (H. Kämmerer). Selbst bei erhöhter Temperatur zersetzt es Wasser nicht, doch etwas, wenn sein Dampf mit Wasserdampf bei Glühhitze zusammentrifft (Regnault); in lufthaltigem Wasser überzieht es sich allmählig mit weissem Cadmiumhydroxyd.

Zu erkennen ist Cadmium an seinen physikalischen Eigenschaften: seine Verbindungen färben eine Flamme nicht, aber das mit ihnen erzeugte Funken-spectrum lässt Cadmium an mehreren hellen Linien, namentlich im Grün und Blau, erkennen. Werden Cadmiumverbindungen mit Soda gemengt auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, so wird das erst reducirte, flüchtige Metall beim Durchgange durch die Oxydationsflamme wieder oxydirt, so dass, wie beim Erhitzen der Mischung in der Oxydationsflamme selbst, ein brauner Beschlag auf der Kohle entsteht, der durch Jodwasserstoffsäure in weisses Cadmiumjodid übergeführt wird. Aus Cadmiumsalzlösungen, welche sauer reagieren und widerlich metallisch schmecken, fällt Zink das Cadmium in Blättchen aus; Wasserstoffsulfid oder Ammoniumhydrosulfid fallen daraus gelbes bis dunkelorangengelbes Cadmiumsulfid, das weder im Ueberschuss des letzteren Reagens, noch in Alkalihydroxydlösung oder Kaliumcyanidlösung löslich ist, sich aber in Salpetersäure, auch in nicht zu verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), löst ( $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CdS} + 2\text{HCl}$ ); Alkalihydroxyd und Ammoniak fallen daraus weisses, nur im Ueberschuss von Ammoniak und Ammoniumsalzen lösliches Cadmiumhydroxyd. Weinsäure verhindert die Fällung ( $\text{CdCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$ ); Alkalicarbonat, auch Ammoniumcarbonat, fallen weisses Cadmiumcarbonat auch bei Anwesenheit von Weinsäure, das im Ueberschuss der Reagentien unlöslich, aber etwas in Ammoniumsalzen, sowie in Kaliumcyanid löslich ist; Kaliumcyanid fällt daraus erst weisses Cadmiumcyanid, das sich im Ueberschuss des Reagens löst. Ammoniumhydrosulfid fällt aus dieser Lösung gelbes Cadmiumsulfid; Kaliumferrocyanür fällt weisses, in Salzsäure lösliches Cadmiumferrocyanür; Natriumphosphat und Natriumoxalat scheiden daraus weisse Niederschläge aus; Bariumcarbonat, nicht aber Calciumcarbonat, fällt daraus weisses Cadmiumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Durch die Unlöslichkeit des gefällten Cadmiumhydroxyds in Alkalihydroxydlösung, des gefällten Cadmiumcarbonats in Ammoniumcarbonatlösung, durch die Fällung einer selbst sauren Cadmiumsalzlösung mittelst Wasserstoffsulfids unterscheiden sich Cadmiumsalze von Zinksalzen (S. 341); durch Farbe und die



Unlöslichkeit des Cadmiumsulfids in Kaliumcyanidlösung, durch seine Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure unterscheidet es sich vom Kupfersulfid; durch die Unlöslichkeit des gelben Cadmiumsulfids in Alkalihydrosulfid- und Ammoniumhydrosulfidlösung ist es von dem ihm ähnlich aussehenden und unter gleichen Verhältnissen entstehenden Arsentrisulfid unterschieden (I. 559). Ueberhaupt unterscheidet sich Cadmium wesentlich von allen bisher besprochenen Metallen dadurch, dass es aus seiner sauren Lösung durch Wasserstoffsulfid als gelbes Sulfid gefällt wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums wird es in Oxyd oder Sulfid übergeführt; man verfährt dabei genau wie bei der quantitativen Bestimmung des Zinks (S. 341), braucht nur zu seiner Bestimmung als Oxyd nicht durchaus das dort angegebene Carbonat zu verwenden, sondern kann ein aus Cadmiumsalzlösung mit verdünnter Kalilauge gefälltes Hydroxyd nehmen, wenn keine dessen Fällung hindernde organische Substanzen, wie Zucker und Weinsäure zugegen sind, braucht ferner zu seiner Bestimmung als Sulfid dies nicht mit Ammoniumhydrosulfid auszufällen, sondern kann es direct aus der mit Schwefelsäure angesäuerten, erwärmten Lösung mit gewaschenem Wasserstoffsulfidgas ausscheiden: 100 Th. Cadmiumoxyd,  $\text{CdO}$ , = 87.46, 100 Th. Cadmiumsulfid,  $\text{CdS}$ , = 77.71 Th. Cadmium.

Zu prüfen ist das im Handel vorkommende Cadmium auf Zink und Eisen: Seine Lösung in salpetersäurehaltiger verdünnter Schwefelsäure darf mit Wasser verdünnt und mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt nach dem Abfiltriren des gefällten Cadmiumsulfids beim Neutralisiren mit Ammoniak nicht gefällt werden, ein weisser Niederschlag ( $\text{ZnS}$ ) würde auf Zink, ein schwarzer ( $\text{FeS}$ ) auf Eisen hindeuten; auf Arsen: Es würde sich beim Erhitzen des Metalles mit Soda auf der Kohle in der äusseren Löthrohrflamme am Knoblauchgeruch verrathen, dem aus seiner verdünnten salpetersauren Lösung mit Wasserstoffsulfid gefällten Cadmiumsulfid würde Ammoniumhydrosulfid gleichzeitig gefälltes Arsentrisulfid entziehen, dies aus dem filtrirten Auszug durch Zusatz von Salzsäure ausfällen; auf Kupfer und Blei: Die Lösung des aus seiner Lösung in verdünnter Salpetersäure dargestellten Wasserstoffsulfidniederschlags in mässig concentrirter Salpetersäure darf nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure mit Weingeist und etwas Schwefelsäure versetzt kein weisses Bleisulfat ausscheiden, mit überschüssigem Ammoniak vermischt sich nicht blau färben (Kupfer).

**Verbindungen des Cadmiums.** Das Metall verbindet sich beim Erhitzen direct nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit den Halogenen, unter Druck mit Phosphor, mit Selen, oft unter Feuererscheinung, dagegen nur schwer, selbst bei sehr starkem Erhitzen, mit Schwefel; mit Jod und Brom vereinigt es sich schon bei gemeinschaftlichem Liegen unter Wasser. Es löst sich in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, in warmer concentrirter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydgasentwicklung, in Salpetersäure unter Stickoxydgasentwicklung zu den betreffenden Salzen; Schweflige Säure verwandelt es in Sulfid und Thiosulfat ( $\text{Cd}_2 + 3 \text{SO}_2 = \text{CdSO}_3 + \text{CdS}_2\text{O}_3$ ), es entsteht zugleich Trithionsäure (I. 414), Schwefel und Cadmiumsulfid (Schweitzer). Die Salze sind farblos oder weiss, wenn die sie bildenden Säuren ungefärbt sind, Haloidsalze sublimiren beim Erhitzen unzersetzt, Salze der in der

Hitze flüchtigen Mineralsäuren lassen Oxyd zurück; alle in Wasser und verdünnten Säuren löslichen Cadmiumsalze wirken brechenenerregend und giftig (Marmé).

Beim Zusammenschmelzen des Cadmiums mit vielen Metallen, wie Natrium, Blei, Wismuth, Zinn entstehen Legirungen, von denen sich mehrere durch Dehnbarkeit und Zähigkeit, andere durch Härte, die meisten durch niedrige Schmelzpunkte auszeichnen. Eine Legirung von 1 Cd, 6 Pb, 7 Bi ist hart hämmerbar, metallglänzend, schmilzt bei  $88^{\circ}$ ; eine von 1 Cd, 2 Pb, 4 Bi, 1 Sn, oder von 3 Cd, 8 Pb, 15 Bi, 4 Sn lässt sich feilen, giebt dünn ausgegossen biegsames Blech, schmilzt bei  $65^{\circ}$ ; eine von 1 Cd, 2 Sn, 3 Bi, oder 1 Cd, 2 Bi, 1 Sn schmilzt bei  $95^{\circ}$  (v. Hauer). Werden 8 Pb, 15 Bi, 4 Sn und 3 Cd in angegebener Reihenfolge in einen rothglühenden Tiegel eingetragen zusammengeschmolzen, so entsteht eine silberweisse, harte, politurfähige und doch biegsame Legirung, die bei einigen  $60^{\circ}$  schmilzt (Lipowitz). Für den Stereotypdruck empfiehlt Hofer-Grosjean eine Legirung von 225 Cd, 50 Pb und 36 Sn anzuwenden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher noch beim Erwärmen, giebt Cadmium mit Quecksilber Amalgame; ein solches ist bei 1 : 1 sehr plastisch, bei 1 : 2 noch eben hämmerbar, nicht zähe; Amalgame von 26 Cd, 74 Hg (König), oder 21·7 Cd, 78·3 Hg (Stromeyer) werden als und zu Zahnkitt verwendet.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor und Cyan ist je eine Verbindung des Cadmiums bekannt, von denen keine für die Pharmacie von Bedeutung ist.

Cadmiumchlorid,  $\text{CdCl}_2$ , krystallisirt  $\text{CdCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , bleibt beim Abdampfen einer Lösung von Cadmium, Cadmiumoxyd oder -carbonat in Salzsäure in tetragonalen Prismen von 3·32 sp. Gew. bei  $23^{\circ}$  (Knight) zurück, die an der Luft unter Wasserabgabe verwittern, beim Erhitzen vor dem Glühen schmelzen und zu einer blättrigen, metallisch-perlglänzenden Masse, dem wasserfreien Chlorid, erstarren. Letzteres sublimirt bei stärkerem Erhitzen zu glimmerartigen Blättchen von 3·938 sp. Gew. bei  $23^{\circ}$  (Knight). Es absorbirt unter Erwärmung Ammoniakgas, die entstandene Verbindung,  $\text{CdCl}_2, 6\text{NH}_3$ , verliert an der Luft nach und nach 4 Mol. Ammoniak (v. Hauer), es schmilzt beim Erhitzen, verdampft in hoher Temperatur; es ist beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrome leicht reducirbar, wird im Sauerstoffgase erhitzt zu Cadmiumoxyd (Potilitzin). Croft, von Hauer u. A. haben Doppelverbindungen des Cadmiumchlorids mit den Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle, des Ammoniums, Eisens, Mangans u. a. M. dargestellt, Williams solche mit salzsauren Verbindungen organischer Basen. 100 Th. Wasser

lösen nach Kremers bei  $20^{\circ} = 140.8$ , bei  $60^{\circ} = 138.9$ , bei  $100^{\circ} = 142.9$  Th. wasserfreies Cadmiumchlorid; es ist auch in Weingeist löslich.

Cadmiumjodid,  $\text{CdJ}_2$ , ist wie das Chlorid aus Metall, Oxyd oder Carbonat und Jodwasserstoffsäure darzustellen, bildet sich, wenn Cadmium in Stücken mit Jod unter Wasser erwärmt wird ( $\text{Cd} + \text{J}_2 = \text{CdJ}_2$ ), wenn Kaliumjodid und Cadmiumsulfat (4:3) zusammen in Wasser gelöst werden, die Lösung zur Trockne verdampft, dem Rückstand mit Weingeist das Jodid entzogen wird ( $2\text{KJ} + \text{CdSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CdJ}_2$ ) (Vogel). Werden die Lösungen oder der weingeistige Auszug abgedampft, so krystallisirt das Jodid in grossen metallisch-perlglänzenden, luftbeständigen, leicht schmelzbaren, hexagonalen Tafeln von 4.576 spec. Gew. (Bödecker). Es verhält sich wie das Chlorid gegen Ammoniak, bildet wie dieses mit vielen Chloriden, mit mehreren Jodiden Doppelverbindungen; Kaliumcadmiumjodid,  $\text{CdK}_2\text{J}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Lösen von Cadmiumjodid in heisser concentrirter Kaliumjodidlösung erhalten, ist als allgemeines Reagens für Alkaloide von Marmé empfohlen worden. 100 Th. Wasser lösen bei  $20^{\circ} = 92.6$ , bei  $60^{\circ} = 107.5$ , bei  $100^{\circ} = 133.3$  Th. Cadmiumjodid; dies löst sich auch in Aetherweingeist, wird daher viel gebraucht zum Jodiren des Collodiums in der Photographie.

Cadmiumbromid,  $\text{CdBr}_2$ , krystallisirt  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ist wie Jodid aus Jod, so aus Brom und Cadmium zu gewinnen. Wird eine beim Digeriren von Cadmium mit Brom unter Wasser erhaltene Lösung abgedampft, so hinterbleibt wasserhaltiges Salz in langen, weissen Nadeln, die bei  $200^{\circ}$  Wasser verlieren. Dies gebildete wasserfreie Bromid schmilzt leicht, krystallisirt beim Erkalten, sublimirt bei starkem Erhitzen in weissen, perlglänzenden Schuppen von 4.7 bis 4.9 spec. Gew. Es ist beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrom leicht reducirbar, wird im Sauerstoff erhitzt zu Oxyd. Auch das Bromid absorbirt Ammoniak, aber weniger als Chlorid und Jodid, es entsteht ein voluminöses Pulver,  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , das beim Erhitzen alles Ammoniak verliert; mit gewissen Bromiden giebt Cadmiumbromid auch Doppelverbindungen. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether löslich, findet in der Photographie beschränkte Anwendung.

Mit Sauerstoff bildet Cadmium ein Oxyd, diesem entspricht ein Hydroxyd:

$\text{CdO}$  Cadmiumoxyd.  $\text{Cd(OH)}_2$  Cadmiumhydroxyd.

Cadmiumoxyd,  $\text{CdO}$ , entsteht beim Verbrennen von Cadmium in der Luft, beim Hindurchleiten eines Gemisches von Wasser- und Cadmiumdampf unter Wasserstoffentwicklung ( $\text{Cd} +$

$\text{H}_2\text{O} = \text{CdO} + \text{H}_2$ ), beim Glühen von Cadmiumhydroxyd, -carbonat unter Wasser- resp. Kohlendioxydentwicklung. Dabei hinterbleibt es als amorphes, braungelbes bis dunkelbraunes, selbst in höchster Weissgluth unschmelzbares Pulver von 6.95 spec. Gew. (Karsten). Ferner entsteht es beim Glühen von Cadmiumnitrat und -sulfat unter Freiwerden von Stickstoffpenta-, -di- und -trioxyd, resp. Schwefeltrioxyd, dann bleibt es aber als schwarzbraunes bis blauschwarzes, aus mikroskopisch kleinen Octaëdern bestehendes Pulver von 8.11 spec. Gew. zurück. Krystallisirtes Cadmiumoxyd entsteht auch beim Ueberleiten von Sauerstoffgas über erhitztes amorphes Oxyd (Sidot). Cadmiumoxyd nimmt aus der Luft langsam Kohlendioxyd auf, wird weisses Carbonat; schon in schwacher Glühhitze wird es durch Kohle zu Metall reducirt, Chlor verwandelt es bei Rothgluth in Cadmiumchlorid. Es ist in Wasser unlöslich, ebenso in Weingeist, Aether; wird es aber längere Zeit mit Wasser in Berührung gelassen, so geht es in

Cadmiumhydroxyd,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , über, das ebenfalls durch wechselseitige Zersetzung von Cadmiumsalz in seiner Lösung mit Kaliumhydroxyd als weisser Niederschlag erhalten wird ( $\text{CdSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ). Wird letzterer abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, so ist er ein weisses Pulver, das beim Erhitzen auf  $300^\circ$  in braunes Oxyd übergeht, an der Luft Kohlendioxyd aufnimmt, in Wasser und Weingeist unlöslich, in den meisten Säuren als Salz derselben löslich ist.

Zu erkennen sind Cadmiumoxyd und -hydroxyd in salpetersaurer Lösung wie S. 374 angegeben ist, zu prüfen sind sie auf die im Cadmium vorkommenden Verunreinigungen wie S. 375 angegeben ist.

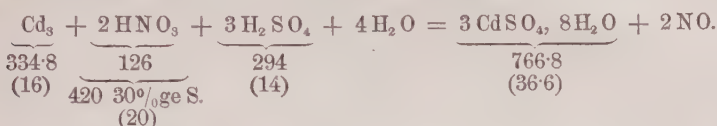
Oxysalze des Cadmiums. Es ist nur ein Oxysalz des Cadmiums als Medicament gebräuchlich, ein anderes dient zur Darstellung anderer Cadmiumverbindungen.

Cadmiumsulfat, Schwefelsaures Cadmium,  $\text{CdSO}_4$ ,  $= \text{O}_2\text{Cd} \cdot \text{SO}_2$ , krystallisirt  $3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$  (v. Hauer), bildet sich bei anhaltendem Kochen von fein vertheiltem Cadmium mit verdünnter Schwefelsäure ( $\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{H}_2$ ); beim Kochen von Cadmium mit concentrirter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung ( $\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ); beim Lösen von Cadmium im Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, wobei letztere das erst entstehende Cadmiumnitrat zersetzt; beim Lösen von Cadmiumoxyd, -hydroxyd, -carbonat und -sulfid in verdünnter Schwefelsäure. In der Pharm. germ. ist es aufgenommen als

Schwefelsaures Cadmiumoxyd, Cadmium sulfuricum. Da sich Cadmium viel schwerer als Zink und Eisen



in verdünnter Schwefelsäure löst, das Cadmiumnitrat aber leicht durch Schwefelsäure in Sulfat umgewandelt werden kann, so werden 16 Th. gekörntes Cadmium in einem Glaskolben mit 16 Th. einer vorher mit dem fünffachen ihres Gewichts Wasser verdünnten Schwefelsäure und 20 Th. 30procentiger Salpetersäure übergossen und bis zur Lösung erwärmt:



Nachdem die Lösung durch Asbest filtrirt worden ist, wird sie zur Entfernung freier Säuren zur Trockne verdampft, der Rückstand noch einmal mit Wasser befeuchtet wieder zur Trockne gebracht, jedoch nicht geglühet, da hierbei das Salz in basisches Sulfat übergehen würde. Dann wird es in 1.5 bis 2 Th. siedendem Wasser gelöst und die heisse filtrirte Lösung zur Krystallisation erkalten gelassen. Sie darf nicht durch zu rasches Verdampfen concentrirt zur Krystallisation hingestellt werden, weil in diesem Falle ein wasserärmeres Sulfat,  $\text{CdSO}_4, \text{H}_2\text{O}$  auscheiden würde. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Sulfat wird auf einem Trichter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt beim Erkalten ein Sulfat aus, das nach H. Rose der Formel  $2\text{CdSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt ist, in hexagonalen Prismen erscheint und bei  $100^\circ$  sein Krystallwasser fast vollständig verliert. Dagegen krystallisirt nach v. Hauer und Follenius bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung, ebenso aus neutraler, bis zum Krystallisationspunkt eingedampfter Lösung beim Erkalten ein der Formel  $3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetztes Salz, welches in wasserhellen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln von 3.05 spec. Gew. (Giesecke) erscheint, zusammenziehend, metallisch schmeckt, luftbeständig ist, bei  $100^\circ$  ohne im Krystallwasser zu schmelzen 3 Mol. desselben verliert, undurchsichtig wird, bei höherer Temperatur alles Wasser abgibt, endlich sich von auscheidendem Cadmiumoxyd hellgelb bis braun färbt und bei anhaltendem Glühen in dunkelbraunes Oxyd übergeht (Follenius).

Das Sulfat  $3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$  ist leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich, 100 Th. Wasser lösen bei  $23^\circ = 59$  Th. wasserfreies Salz, bei Siedhitze wenig mehr. Wird zur siedend gesättigten wässrigen Lösung concentrirte Schwefelsäure gesetzt, oder eine überschüssige Schwefelsäure enthaltende Lösung durch Verdampfen concentrirt, so scheiden sich warzenförmige Kry-

stalle eines wasserärmeren Sulfats,  $\text{CdSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ , aus, welche schon bei  $100^\circ$  wasserfrei werden (Kühne); es entsteht dabei kein saures Salz.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, sowie des Ammoniums bildet das Cadmiumsulfat gut krystallisirende Doppelsalze. Das wasserfreie Sulfat nimmt in einem Strome Ammoniakgas liegend allmählig Ammoniak auf und wird  $\text{CdSO}_4, 6\text{NH}_3$  (Isambert).

Zu erkennen ist das Cadmiumsulfat an seinen Reactionen auf Cadmium (S. 374) und Schwefelsäure (I. 407); zu seiner quantitativen Bestimmung wird es in Oxyd übergeführt: 100 Th.  $\text{CdO} = 162.69$  Th.  $\text{CdSO}_4, = 200.31$  Th.  $3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ . Zu prüfen ist es auf Arsen: Dem aus seiner, mit wenig Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung mit Wasserstoffsulfid gefällten Cadmiumsulfid darf weder Ammoniak noch Ammoniumhydrosulfid Arsentrissulfid entziehen, der mit ihnen erhaltene filtrirte Auszug darf auf Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss gelbes Arsentrissulfid nicht ausscheiden; auf Zink und Eisen: Die vom Wasserstoffsulfidniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit darf nach dem Neutralisiren mit Ammoniak durch Ammoniumhydrosulfid nicht gefällt werden, überhaupt beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen; auf Nitrate: Die mit Schwefelsäure und wenig Indigolösung vermischte wässrige Cadmiumsulfatlösung darf beim Sieden nicht durch Einwirkung frei gewordener Salpetersäure entfärbt werden.

Anwendung findet das Salz in wässriger Lösung als Augeneilmittel.

Cadmiumcarbonat,  $\text{CdCO}_3, = \text{O}_2\text{Cd}.\text{CO}$ , das neutrale Salz der Kohlensäure, ist nicht bekannt, die Niederschläge, welche aus Cadmiumsalzlösungen durch Alkali- oder Ammoniumcarbonatlösung ausgeschieden werden, sind je nach Menge der letzteren und Temperatur der Lösungen beim Zusammengiessen mehr oder weniger basisches Carbonat. Doch ein nahezu neutrales Carbonat fällt nieder, wenn entweder die kalte wässrige Lösung von 10 Th. Cadmiumsulfat in eine solche von 11 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat gegossen, oder die kalte Lösung von 1 Th. Cadmium in 5 Th. Salpetersäure (1.2 spec. Gew.) nach dem Verdünnen mit 50 Th. Wasser mit etwa 1.5 Th. Ammoniumcarbonatpulver versetzt wird. Das in der einen oder anderen Weise gefällte Carbonat wird nach dem Absetzen von der alkalisch reagirenden Flüssigkeit abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt, dann bei nur mässig warmer Temperatur getrocknet.

Das so dargestellte Cadmiumcarbonat ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser unlöslich, in Säuren unter Kohlendioxydentwicklung leicht löslich ist, beim Erhitzen über  $300^\circ$  unter Abgabe von Kohlendioxyd braunes Oxyd wird. Beim Erhitzen auf Kohle in der Löhthrohrflamme giebt es braungelben Beschlag (s. S. 374).

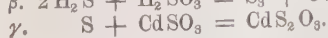
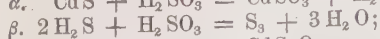
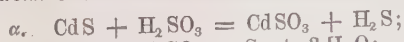
Zu prüfen ist das allein nur zur Darstellung anderer Cadmiumpräparate verbraucht werdende Cadmiumcarbonat in schwefelsaurer Lösung wie Cadmiumsulfat auf Arsen, Zink, Eisen; ausserdem auf Alkalicarbonat und -sulfat: Der heiss bereitete wässrige, filtrirte Auszug des Carbonats darf durch Bariumchlorid nicht getrübt werden, nicht alkalisch reagiren, beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Mit Schwefel verbindet sich Cadmium in zwei Verhältnissen, zu Cadmiumsulfid,  $\text{CdS}$  und Cadmiumpentasulfid,  $\text{CdS}_5$ .

Cadmiumsulfid (Cadmiumsulfuret),  $\text{CdS}$ ; findet sich in hexagonalen Prismen krystallisirt als Greenockit (S. 373), ist nur schwer direct aus seinen Elementen zu erhalten (S. 375); doch in anderer Weise künstlich darzustellen. Amorphes Cadmiumsulfid entsteht beim Glühen von Cadmiumsulfat im Wasserstoffsulfidgase (v. Hauer), beim Mischen einer Cadmiumsalzlösung mit Ammoniumhydrosulfid, oder beim Sättigen derselben Lösung mit Wasserstoffsulfidgas ( $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CdS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), beim Erhitzen des Cadmiums mit wässriger schwefeliger Säure in zugeschmolzenen Glasröhren auf  $200^\circ$  (Geitner), vielleicht aus zuerst entstehendem Sulfit und Thiosulfat (Schweitzer). Bei mehrtägigem Erhitzen von Cadmiumoxyd im Wasserbade mit Ammoniumpolysulfiden geht es vollständig in Cadmiumsulfid über (Priwoznik). Krystallisirtes Cadmiumsulfid wird aus dem amorphen bei seinem Zusammenschmelzen mit Kaliumcarbonat und Schwefel (Schüler), oder durch Glühen von Cadmiumchlorid im Wasserstoffsulfidgasstrom ( $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CdS} + 2\text{HCl}$ ) gewonnen.

Amorphes Cadmiumsulfid ist in Glühhitze gewonnen hellgelb, wird beim Glühen dunkelroth, durch Fällung entstanden ein hellgelbes bis dunkelrothes, geruch- und geschmackloses Pulver, das beim Erhitzen nicht verdampft, in Weissgluth schmilzt, nur beim Erhitzen auf Kohle vollständig unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung eines Oxydbeschlages verdampft. Krystallisirtes Cadmiumsulfid hat 4·5, das geschmolzene 4·6 spec. Gew. (Karsten).

Es ist in Wasser, Alkali-, Alkalicarbonat- und Alkalisulfidlösung, auch in Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung, sowie in Ammoniumhydrosulfid unlöslich, löst sich leicht in Salpetersäure, concentrirter Salzsäure, in kochender verdünnter Schwefelsäure, nach Guerout wenig auch in wässriger schwefeliger Säure, in letzterer unter Bildung von Wasserstoffsulfid und Sulfit, wobei zugleich ersteres mit weiterer schwefeliger Säure Schwefel giebt und dieser mit dem erst entstandenen Sulfit ein Thiosulfat bildet:



Zum Unterschiede von dem ihm ähnlich aussehenden<sup>3</sup> Arsen-  
trisulfid (I. 569) löst sich Cadmiumsulfid in concentrirter Salz-  
säure, ist aber unlöslich in Ammoniak, Ammoniumhydrosulfid,  
Ammoniumcarbonat, Alkalihydroxydlösung.

Cadmiumpentasulfid,  $\text{CdS}_5$ , ist aus neutraler Cadmium-  
salzlösung mit Kaliumpentasulfid als hellgelber Niederschlag zu  
erhalten (Schiff).

## Blei. Plumbum.

Pb. 206.9.

Nicht das Metall selbst, aber mehrere seiner Verbindungen  
sind als Präparate in der Pharm. germ. aufgenommen und als  
Medicamente im Gebrauch. Das Blei gehört zu den ältesten,  
den am längsten gebrauchten Metallen. Es scheint den Israeliten  
bekannt gewesen zu sein, denn das in den Büchern des alten  
Testaments „Oferet“ genannte Metall wird in der ältesten grie-  
chischen Uebersetzung *μόλιβδος* bezeichnet, welches Wort bei den  
Griechen unser heutiges Blei ohne Zweifel bedeutet. Lange ist  
das inzwischen auch *μόλυβδος* genannte Blei mit Zinn ver-  
wechselt worden, das erst Plinius im ersten Jahrhundert n. Ch.  
als plumbum candidum vom Blei, dem plumbum nigrum, unter-  
schied. Plinius erwähnt die Gewinnung des letzteren aus  
silberhaltigen Erzen, die alten Römer fertigten Bleiröhren zu  
ihren grossartigen Wasserleitungen und lötheten sie mit einer aus  
2 Th. Blei und 1 Th. Zinn bestehenden Legirung; die Anwen-  
dung von Bleioxyd, das sicher aus dem Metall dargestellt war,  
zur Glasfabrikation, zu Bleiglasuren, ist sehr alt. Die Metalle wurden  
im Alterthum nach ihren Eigenschaften mit den Himmelskörpern  
unseres Planetensystems verglichen; das schwere Blei wurde  
dem Saturnus gewidmet, in alchemistischen Schriften mit dessen  
Symbol  $\text{♄}$  bezeichnet, daher schreibt sich noch die Bezeichnung  
einiger Bleipräparate als Saccharum, Aqua, Unguentum saturni.

Aus der Zusammensetzung und der Moleculargewichtsgrösse  
einiger Verbindungen des Bleis mit einwerthigen Alkoholradikalen,  
mit Methyl,  $\text{CH}_3$  und Aethyl,  $\text{C}_2\text{H}_5$  zu

Bleitrिमethyl,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$ , und Bleitriäthyl,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Bleitetramethyl,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , und Bleitetraäthyl,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,

von denen Bleitriäthyl noch mit einem einwerthigen Hydroxyl,  
oder einem Atom eines einwerthigen Elementes Chlor, Brom zu

Bleitriäthylhydroxyd,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$ ,

Bleitriäthylchlorid,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,

Bleitriäthylbromid,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ ,

zu verbinden ist, ergibt sich, dass das Blei vierwerthig ist.



Allein in den meisten seiner Verbindungen tritt es zweiwerthig auf, wahrscheinlich weil in denselben gegenseitige Bindung zweier oder mehrerer Metallatome stattfindet, daher wird es gewöhnlich als ein zweiwerthiges Metall angesehen.

Verhältnissmässig selten kommt Blei gediegen in der Natur vor, es ist in einer Lava auf Madeira, in feinblättrigem Bleiglanz bei Zomelahuacan bei Perote in Mexico, in sibirischen, uralischen und siebenbürgischen Goldseifen, in südslavischen goldführenden Geschieben bei Velika, in weissem Quarz am Obern-See in Nordamerika gefunden worden. Ebenso selten sind einige Sauerstoffverbindungen desselben, wie Bleiglätte,  $\text{PbO}$ , Mennige,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , Schwerbleierz,  $\text{PbO}_2$ , von denen erstere unter den vulkanischen Producten am Popocatepetl in Mexico, letzteres bei Leadhills in Schottland, die Mennige auf Anglesea, bei Badenweiler, Schlangenbergr in Sibirien in der Nähe anderer Bleierze vorkommt. Am verbreitetsten von allen Bleimineralien ist der Bleiglanz,  $\text{PbS}$ ; er kommt gewöhnlich mit Quarz, Kalkspath, Flussspath und Schwerspath gemeinschaftlich, nicht selten mit wenig Silber, Zink, Antimon, auch mit Schwefel gemengt in Gängen, auf Lagern, auch eingesprengt vor bei Freiberg, Clausthal und Zellerfeld auf dem Harz, Bleiberg in Kärnthen, in Derbyshire, Cumberland, Northumberland, bei Alpucharras in Spanien, in Missouri und Illinois in Nordamerika; unter dem Namen Bleischweif kommt ein antimonhaltiger Bleiglanz vor. Der Bleiglanz ist ein Hauptbestandtheil einer grossen Anzahl von Mineralien, in denen er mit Arsentrisulfid, namentlich mit Antimontrisulfid verbunden vorkommt, z. B. ist er im Arsenbleiglanz,  $\text{PbAs}_2\text{S}_4$ ; Antimonbleiglanz (Zinckenit),  $\text{PbSb}_2\text{S}_4$ ; Jamesonit (Heteromorphit, Federerz),  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ ; Antimonbleiblennde,  $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ ; Geokronit,  $\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{S}_8$ ; Kilbrickenit,  $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{S}_9$ ; Boulangerit,  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ ; Plagionit,  $\text{Pb}_9\text{Sb}_{14}\text{S}_{30}$ . Es treten noch verschiedene Bleisalze als Mineralien auf, wenn auch nicht angehäuft, wie z. B. basische Bleichloride als Matlockit,  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{O}$  bei Matlock in Derbyshire und Mendizit,  $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$  bei Churchill in Sommersetshire; Weissbleierz (Bleispath),  $\text{PbCO}_3$ ; Bleihorn-erz,  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$  bei Matlock, Tarnowitz in Schlesien; Blei- vitriol (Anglesit),  $\text{PbSO}_4$ , ein basisches Sulfat als Lanarkit  $\text{Pb}_2\text{SO}_4\text{O}$ , eine Verbindung des Bleisulfats mit Carbonat als Leadhillit,  $\text{Pb}_2\text{SO}_4\text{CO}_3$  bei Leadhills in Schottland. Seltener Bleimineralien sind Scheelbleierz,  $\text{PbWO}_4$  bei Zinnwald in Böhmen; Molybdänbleierz (Gelbbleierz),  $\text{PbMoO}_4$  in Mexico, Pennsylvanien, Bleiberg in Kärnthen; Chrombleierz (Rothbleierz),  $\text{PbCrO}_4$ ; Grünbleierz (Pyromorphit),  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  bei Zschopau in Sachsen, Leadhills, im Ural.

Bei der Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit natürlich vorkommender Bleiverbindungen im Wasser tritt das Blei in Quell-Fluss- und Brunnenwasser sehr selten auf; doch hat es Wil 1847 in einem aus dem Rippoldsauer Wasser freiwillig abgesetzten Ocker, sowie in dem Verdampfungsrückstand desselben neben anderen Schwermetallen nachgewiesen, Keller im Kissinger Wasser, de Gouvenain spurenweis im Wasser von Vichy (Source de la grande grille), Fresenius im Ocker aus dem Wasser von Pyrmont (Badequelle) und Ems (Kesselbrunnen, 0.0764 Proc. Bleioxyd) aufgefunden. In Spuren kommt es im Meerwasser, wahrscheinlich als Chlorid, vor, in der Asche von im Meere wachsenden Fucusarten fanden Malaguti, Durocher und Sarzeaud 0.0018 Proc. Blei; in äusserst geringer Menge, doch verhältnissmässig reichlicher als Kupfer und Silber, ist es in der Meeresfauna, z. B. in *Heteropora abrotanoides* (0.002 Proc. Blei) und *Pocillopora alaicornis*. Im Thierorganismus ist es kein normaler Bestandtheil; Cottureau (1849), ebenso Burin du Buisson fanden es in Menschenblut nicht, Wackenroder nur zuweilen in Spuren, welche durch Speisen in den Körper gekommen sein konnten.

Durch Spectraluntersuchungen hat Lockyer 1873 auch in der Sonnenatmosphäre Blei entdeckt.

Man gewinnt das Blei, von dem jährlich etwa 5.8 Mill. Centner, allein in Preussen (1877) 1016937 Ctr. im Werth von 19.75 Mill. Mark dargestellt werden, fast nur aus Bleiglanz,  $PbS$ , dem verbreitetsten Bleierz. Er kommt in Oberschlesien auf Galmeilagerstätten, auch in Trümmern im Dolomit des Muschelkalks, namentlich bei Tarnowitz in einem zusammenhängenden Lager vor, findet sich im Freiburger Revier des Erzgebirges auf Gängen im Gneis zwischen Schwerspath neben Silbererzen, Kupferkies, Zinkblende u. a.; er lagert auf dem Oberharz auf Gängen im Thonschiefer, bildet im Rammelsberg bei Goslar mit Kupferkies, Schwefelkies und Zinkblende innig gemengt einen Erzstock im Grauwackeschiefer und erscheint an mehreren Orten Deutschlands, z. B. in Hessen, Westphalen, der Rheinprovinz, im badischen Schwarzwald. Bleiglanz findet sich an verschiedenen Orten Oesterreichs, reichlich in England, hier auf Gängen im Thonschiefer, zwischen Gneis und Granit in Cornwallis und Devonshire, im Kalk von Cumberland, Northumberland und Derbyshire, im Granit von Aberdeenshire. Reiche, schon zur Zeit der Römer berühmt gewesene Bleiglanzlager finden sich in Spanien, im Kalk bei Alpucharras, bei Berga und Gador, ferner ist er auf Sardinien, in Schweden und Norwegen, hier bei Kongsberg auf Gängen im Gneis und Glimmerschiefer,

in Russland am Ural, Altai, in Polen und Finnland. Endlich haben die Vereinigten Staaten Nordamerikas stellenweis ganz ausserordentlich viel Bleiglanz, grössere Lager desselben erstrecken sich von Missouri über Theile von Illinois, Iowa und Wisconsin, liegen hier neben Galmei und Blende im Grauwackenkalk und überschüssigem Lehm selten tiefer als 8 bis 9 m; auch in anderen Staaten Nordamerikas, sowie in Mexico fehlt es nicht an Bleiglanzlagerstätten.

Fast aller Bleiglanz ist silberhaltig, enthält gewöhnlich 0.02 bis 0.52 Proc. Silber, häufig sind ihm geringe Mengen Sulfide des Kupfers, Zinks, Eisens, Arsens und Antimons, nicht selten grössere Mengen von erdigen Substanzen beigemengt. Theils wirken diese ihm beigemengten Stoffe bei seiner Verarbeitung auf Blei ungünstig, indem ihre Bestandtheile das Blei verunreinigen (Kupfer-, Antimon- und Arsenverbindungen), theils wirken sie günstig, indem sie beim Schmelzen des Erzes als Flussmittel dienen und geschmolzen eine Decke für das daraus reducirte Blei bilden, welche dessen Oxydation bei Zutritt der Luft verhindert. Es kommt daher bei der Aufbereitung der in den Gruben durch Sprengen und Hauerarbeit gewonnenen Bleiglanze namentlich darauf an, die schädlichen Beimengungen zu entfernen, die günstig wirkenden in passender Menge zurückzuhalten, um, wenn auch nicht gleich reines, doch möglichst reines Blei daraus zu gewinnen. Die an Bleiglanz reichen Erze, Stuffererze, werden durch Handarbeit von den ärmeren gesondert, für sich in Pochwerken gröblich zerkleinert, dann auf in stauende oder rotirende Bewegung versetzte Siebe mit Zufluss von Wasser gebracht und dadurch nach Grösse des Kornes getrennt. Das durchgesiebte Erz wird nun mit Wasser aufgeschlämmt, es setzt sich von verschiedenem Korn nach seiner Schwere unter Wasser zu Boden und lässt sich leicht von den darüber gelagerten leichteren erdigen Bestandtheilen trennen; oder es werden die gepochten Erze mit Wasser aufgeschwemmt durch mehrere Canäle geleitet, wobei sich die erzreichereren schweren Schlamme früher als die erzärmeren leichteren absetzen und sich von einander sondern lassen. Dann werden die groben Stücke oder Stoff, die kleineren oder Graupen, auch der grobe und der feinere Schlamm oder Schliech getrocknet und getrennt oder gemengt auf Blei verarbeitet.

Ehe das jedoch geschieht werden sie auf ihren Bleigehalt, zuweilen auch auf ihren Gehalt an Silber und Kupfer geprüft, um eine Controle beim Metallausbringen zu haben.

Die Bleiprobe n bleiglanzhaltiger Erze, welche keine, oder nicht zu viel andere Metallsulfide enthalten, werden fast immer durch Zusammenschmelzen derselben mit Eisen und einem Gemenge von Alkalicarbonat und Kohle (schwarzem Fluss), wie es durch Verpuffen einer Mischung von 5 Th. Weinstein und 2 Th. Salpeter erhalten wird (S. 69), gemacht, wobei sich unter Kohlenoxydentwicklung Eisenalkalisulfid bildet, metallisches Blei unter ihm ausscheidet:



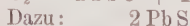
Man bringt 3.75 g (= 1 Probircentner) des gleichmässig gemischten Erzpulvers in einen von Thon und Chamottemasse gefertigten Tiegel, in eine sog. Bleitute, legt darauf erst einen 6 bis 10 mm langen und 5 mm dicken Eisendraht, darüber etwa 12 g schwarzen Fluss, dann etwa 2 g Borax, 3 g Glaspulver, schliesslich eine Kochsalzdecke von einigen Millimetern Dicke; man erhitzt die so beschickte Bleitute gewöhnlich neben noch mehreren andern in einer Muffel etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden zum Glühen, nimmt sie dann heraus, zerschlägt

sie nach dem Erkalten, wägt den unter der gebildeten Schlacke ausgeschiedenen Bleiregulus und berechnet darnach die Menge Blei, welche der untersuchte Bleiglanz geben kann. Leicht wird zwar bei dieser Probe der Bleigehalt schwankend, meistens etwas zu niedrig gefunden werden, weil in der Schmelzhitze sich etwas Blei verflüchtigt, ungenau ist sie hauptsächlich dann, wenn der Bleiglanz fremde Metallverbindungen enthielt, deren Metalle beim Probiren sich auch reduciren und mit dem Blei legiren.

Für den Fall werden sie vor dem Probiren erst abgeröstet, wobei z. B. Arsen- und Antimonsulfid oxydirt und ihre Oxydationsproducte verdampfen würden; nach der Röstung wird die im Wesentlichen aus den Oxyden des Bleis, Kupfers, Eisens und Zinks bestehende Röstmasse bei nicht zu hoher Temperatur mit schwarzem Fluss und Zuschlägen von Borax und Glas geschmolzen, wobei sich Blei reducirt und die schwieriger reducirbaren übrigen Metalloxyde verschlackt werden. Das so reducirte Blei aber wird zu genauerer Bestimmung seines eigentlichen Bleigehalts noch in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Wasser übergossen: Die fremden Metalle lösen sich als Sulfate, das Bleisulfat bleibt ungelöst. Dies wird abfiltrirt und nach dem Trocknen wie oben angegeben mit schwarzem Fluss und Eisen geschmolzen, wobei das aus Bleisulfat durch Kohle reducirte Bleisulfid ein reines Bleikorn giebt.

Das Blei wird in zweierlei Weise aus dem Bleiglanz hüttenmännisch gewonnen, durch Röstarbeit und durch Niederschlagsarbeit.

Für die Gewinnung des Bleis durch Röstarbeit eignen sich besonders Bleiglanze, welche wenig fremde Metallsulfide und Erden, namentlich auch keine Kieselsäure enthalten, von denen letztere leicht zur Bildung von Bleisilicaten Veranlassung giebt, welche schmelzend das ganze Röstgut überziehen und dadurch den Einfluss der Luft beim Rösten beschränken. Das Verfahren beruht darauf, dass bis zu einem gewissen Grade bei Luftzutritt erhitzter Bleiglanz theilweis unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas oxydirt wird, dann bei erhöhter Temperatur und Luftabschluss der nicht oxydirte Bleiglanz die entstandenen Oxydationsproducte wieder unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas zu Blei reducirt. Je nach der Dauer der Röstung, der angewandten Temperatur und der Menge der zuströmenden Luft entstehen verschiedene Producte, namentlich Bleioxyd und Bleisulfat, ohngefähr lässt sich der Process durch folgende Gleichung ausdrücken:



Zum Theil wird auch der Bleiglanz beim Rösten in Bleisub-sulfid verwandelt, das sich später mit dem entstandenen Bleisulfat und Bleioxyd ebenfalls in Blei und Schwefeldioxyd umsetzt:





Man führt den Process in Flammöfen, oder Heerdöfen aus, oder combinirt dazu Flammöfen mit Heerdöfen, indem man erstere zum Rösten, letztere zum Bleiausschmelzen nimmt (schottische Bleiarbeit).

Die in Kärnthen gebrauchten Flammöfen, Figur 10 und 11, haben einen 9 bis 10° geneigten Heerd *a*, eine Arbeitsöffnung *b* zum Eintragen der Erze, zum Abfluss des Bleis und zum Herausziehen der Rückstände, ferner Züge *c*, welche zur Esse *d* führen und als Condensationsräume für den ent-

Fig. 10.

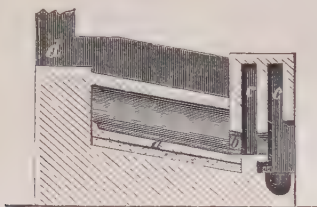
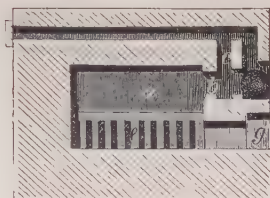


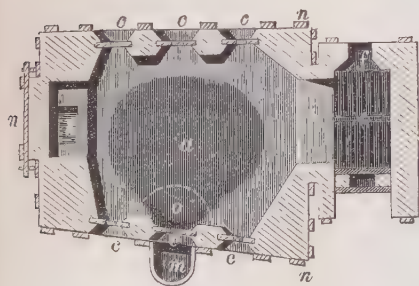
Fig. 11.



weichenden Bleirauch dienen, endlich ein Schürloch *g*. Man erhitzt die auf der Heerdsohle gleichmässig vertheilten Erze unter Zutritt der Feuerungsgase und der durch den Ofenrost eintretenden Luft bei öfterem Umdrehen etwa 3 Stunden lang mässig, steigert dann die Hitze, wobei sich schon ohne Rühren etwas Blei ausscheidet (Jungferablei). Dann beginnt die etwa 4 Stunden dauernde Periode des Bleirührens, das Umrühren der erhitzten Röstmasse, während welcher das reducirte geschmolzene Blei aus dem Ofen in einen Kessel fliesst (Rührblei). Es folgt schliesslich das Bleipressen, ein Zumengen von Holzkohlen oder Holz zu der erhitzten Röstmasse, wobei aus unverändert

gebliebenem Bleioxyd durch Kohle noch ein Theil Blei reducirt wird (Pressblei). Das letztere Blei ist das unreinere.

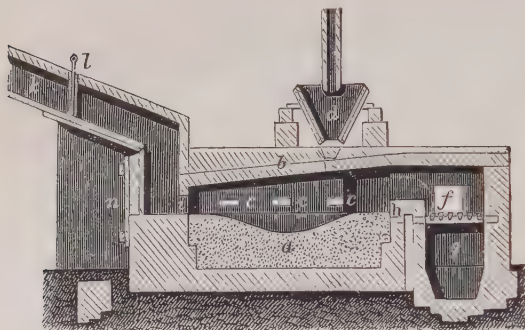
Fig. 12.



Steckheerd *m*, Verankerung *n* und einen Sumpf *o*, einen seitlichen vertieften Theil der Heerdsohle. In diesen Oefen lässt sich eine weit grössere Quantität Bleiglanz bei rasch steigender Temperatur in kürzerer Zeit rösten und ausschmelzen als in den Kärnthener Oefen. Die Erze werden gleichmässig über den Heerd ausgebreitet 2 bis 3 Stunden der rasch steigenden Rösttemperatur ausgesetzt, dann steigert man die Temperatur bis zur Reduction der Oxydationsproducte durch Bleisulfid zu Blei, steift wenn nöthig die Schmelzmasse, damit sie nicht in den Sumpf fliesst, durch Zusatz von Kalkpulver, öffnet die Arbeits-

thüren, feuert schwächer und wendet das Röstgut öfter um. Dabei fiesst Blei in den Sumpf. Sobald das aufhört steigert man die Hitze wieder, bricht wieder ab und wiederholt diese Operationen noch einige Male,

Fig. 13.



auch Bleisulfid, Bleioxyd und Bleisulfat neben Gyps und werden in der Regel noch in Schachtöfen mit Kohlen verschmolzen,

Fig. 14.

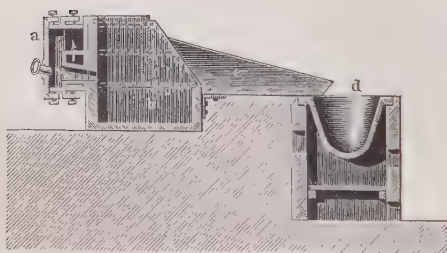
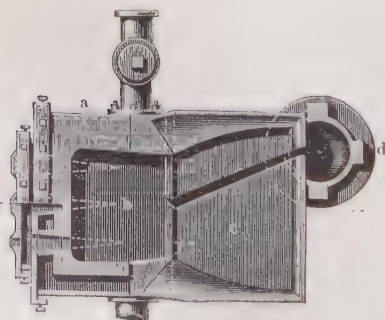


Fig. 15.



kohlen und Holzsplitterchen, legt darüber Bleiglanz, lässt das Gebläse an, und legt abwechselnd Erz und Brennmaterial bis zu bestimmter Höhe auf. Beim Niedergehen im Heerde verliert der Bleiglanz vor dem Gebläse einen Theil

in den Sumpf fiesst. Sämmtliches Blei lässt man dann aus dem Sumpf in den Stechheerd fließen und reinigt es hier gleich durch Eintauchen von Holzgenist, dessen Kohlenstoff reducirend auf beigemengtes Bleioxyd einwirkt. Die Rückstände aber werden aus den Oefen durch die Arbeitsöffnungen herausgezogen; sie betragen etwa 20 Proc. des Bleiglanzes, enthalten bis gegen 30 Proc. Blei,

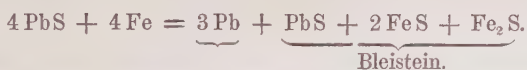
wobei eine grosse Menge ihres Bleis gewonnen wird. 100 Th. Bleiglanz geben nach diesem Verfahren bei Aufwendung von 50 Th. Steinkohlen 67 Th. Blei.

Einfacher und billiger als die Röstung reinerer Bleiglanze in Flammöfen ist ihre Röstung in niedrigen Gebläseöfen, sog. Heerdöfen, bei der aber lebhaftere Bleiverflüchtigung stattfindet, also viel Bleirauch entsteht und condensirt werden muss. Die nordamerikanischen Heerdöfen, Figur 14 und 15, bestehen aus einem eisernen Kasten *b*, über welchem an drei Seiten ein aus doppelten Wänden bestehender und mit Zügen versehener Windkasten *a* angebracht ist, in dem sich die eingeleitete Gebläseluft durch die aus dem Bleiherd aufsteigende Flamme erwärmt, aus dem die erwärmte Luft unter bestimmtem Druck auf den Heerd austritt. Man bringt auf den erhitzten Heerd erst etwas Blei, bedeckt es nach dem Schmelzen mit Holz-

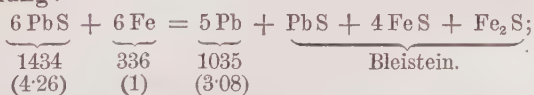
Schwefel, es bildet sich ein Gemenge von Bleisulfid, Bleioxyd und Bleisulfat, welche beim Eintreffen im unteren Theil des Kastens durch gegenseitige Einwirkung metallisches Blei geben. Dies fliesst aus dem Heerd durch eine Rinne über eine geneigte eiserne Platte *c* in einen gusseisernen Kessel *d*, der über einer Feuerung sich befindet.

Nach beendeter Reaction zieht man nach Abstellung des Windgebläses die zusammengefritteten Rückstände auf die Heerdplatte heraus, sondert die bleiarmen von den bleireicheren, bringt letztere wieder mit Bleierzen und Brennmaterial in den Kasten *b* und wiederholt die Operation. Bei Aufwendung von 1 Th. Holz erhält man 2·6 Th. Blei, hat aber bis 24 Proc. Bleiverlust.

Die Ausbringung des Bleis durch Niederschlagsarbeit, welche für reichere, erdehaltige Bleiglanze anzuwenden ist, auch wenn sie andere Metallsulfide, wie Kupferkies, Schwefelkies und Zinkblende enthalten, wird namentlich auf dem Oberharz betrieben. Sie beruht darauf, dass beim Zusammenschmelzen von Bleiglanz mit Eisen sich Eisensulfür und Blei bilden, der grösste Theil des letzteren abfliesst, ein kleinerer in dem sich bildenden Bleistein, einem Gemenge von Sulfiden des Eisens, Bleies und anderer im Bleiglanz gewesener Metalle, zurückbleibt. Das Verhältniss, bei welchem das Maximum von Blei aus dem Bleiglanz gewonnen werden kann, ist 100 Th. Bleiglanz: 29 bis 41 Th. Eisen, was etwa 4 Mol. Bleisulfid: 5 bis 7 Atome Eisen entspricht. Nimmt man auf 1 Mol. Bleisulfid 1 Atom Eisen, so ergibt sich nach der Ausbeute an Blei berechnet, dass  $\frac{1}{4}$  Th. des Bleis in dem Bleistein als Sulfid verbleibt:



In der Praxis werden durch 1 Th. Eisen durchschnittlich 3·1 Th. Blei ausgebracht, der Process entspricht also ohngefähr der Gleichung:



es geben 100 Th. Bleiglanz 72 Th. Blei, d. i. 83·2 Proc. seiner Gesamtmenge, und die Mengen des reducirten Bleis und Steins stehen meistens im Verhältniss von 7 : 5 bis 5 : 4, der Stein enthält durchschnittlich 28 Proc. Blei. Aber in der Praxis wird etwas weniger Eisen genommen, als obige Gleichung verlangt (100 Th. PbS : 23·4 Th. Fe), um die Reduction eines kupferhaltigen Bleis aus dem gewöhnlich Kupferkies enthaltenden Bleiglanz zu verhüten. Ganz bleifrei ist der Stein selbst bei einem grossen Ueberschuss von Eisen deshalb nicht zu erhalten, weil sich das Bleisulfid mit dem entstehenden Eisensulfür zu einer, durch Eisen nicht zu zersetzenden Verbindung vereinigt.



Bei der Niederschlagsarbeit werden die Bleierze erst gattirt, dann ungeröstet mit etwa 14 Proc. Eisen in Granalien, ferner mit Schlacken bildenden Zusätzen, wie Sand, Thon, Kalk, auch mit alten bleiischen Schlacken und Abfällen in etwa 6 bis 7 m hohen, mit Sandsteinen ausgesetzten, den Hohöfen ähnlichen Schächten niedergeschmolzen, wobei das Blei unten abfließt, während sich der Stein, und darüber die Schlacken ansammeln, ein Theil des Bleis sich auch verflüchtigt. Anstatt der Schächte werden zuweilen Flammöfen angewendet, namentlich wenn ausser Bleiglanz auch Rückstände von der Röstarbeit durch Zusammenschmelzen mit Eisen auf Blei verarbeitet werden sollen; und anstatt des Eisens verwendet man recht oft eisenoxydreiche Frischschlacken und Eisensteine, die schon durch ihren Sauerstoff entschwefelnd auf den Bleiglanz wirken, und beim Schmelzen mit Kohle soviel eines besonders kräftig entschwefelnd wirkenden Roheisens liefern als zur Entschwefelung des Bleiglanzes nöthig ist.

Der bei der Niederschlagsarbeit fallende Bleistein wird zum Ausbringen seines Bleis gewöhnlich geröstet und dann wie gerösteter Bleiglanz auf Blei verschmolzen. Er wird entweder mit Brennmaterial in geeigneter Weise geschichtet in viereckige, 2 m hohe Haufen von 5 bis 6 m Durchmesser gebracht, diese werden entzündet und es wird für geregelten Luftzutritt und Abzug der auftretenden Verbrennungsgase durch einen in der Mitte des Haufens angebrachten Canal gesorgt. Oder er wird mit Brennmaterial in eine sog. Stadel geschichtet, in einen mit einer 2 bis 3 m hohen Mauer umgrenzten, 10 m langen, 5 m breiten und oben offenen Raum, dessen Sohle in der Mitte erhöht ist, sich nach beiden Breitseiten hin neigt, in dessen Breitseiten der Mauer offene, aber verschliessbare Schürflöcher sich befinden. Von diesen aus wird durch Steinkohlen und Holz der Haufen entzündet und geheizt, bis er nach 15 bis 16 Stunden die zur Röstung des Bleisteins nöthige Hitze besitzt, der Röstprocess von selbst seinen Fortgang nimmt.

Bei diesem Rösten des Bleisteins in Haufen oder Stadeln erfolgt eine Oxydation des Blei- und Eisensulfids durch den Sauerstoff der Luft von aussen nach innen mehr oder weniger vollständig je nach der Dichte des Steins, es entstehen zum Theil Sulfate des Bleis und Eisens, von denen ersteres später beim Schmelzen mit Bleiglanz Blei liefert, und es entweicht viel Schwefeldioxydgas, welches man stellenweis durch Hinführen in Schwefelsäurekammern zu verwerthen gesucht hat.

Das durch Röstarbeit oder Niederschlagsarbeit gewonnene Blei heisst **Werkblei**; es ist nicht rein, enthält meistens etwas Silber, Kupfer, Zink, Eisen, Antimon und Arsen. Zur Reinigung von vielen dieser Metalle resp. Nichtmetalle genügt schon ein wiederholtes Schmelzen und Abschäumen des Werkbleis, wobei sie zum Theil oxydirt in die abziehende Bleikrätze übergehen, oder ein Polen, d. h. das Einstecken einer grünen Holzstange in das geschmolzene Blei, wobei der entweichende Wasserdampf Zink, Eisen u. s. w. oxydirt, die entstehenden Verkohlungs-gase das Blei in wallende Bewegung bringen, so dass die Luft zutreten kann und ihr Sauerstoff namentlich Antimon, Arsen, auch Kupfer oxydirt, deren Oxyde sich in der abziehenden Krätze finden. Aber Silber wird hierdurch nicht aus dem Blei entfernt, es muss anderweitig abgeschieden werden.



Früher wurde Werkblei zur Entsilberung, wenn es nicht unter 0.025 Proc. Silber enthielt, in einem Flammofen mit flacher, etwas vertiefter und überwölbter Heerdsohle, auf sog. Treibheerden, so lange geschmolzen und dazu mittelst eines Gebläses Luft geführt, bis sich sämmtliches Blei oxydirt hatte, das geschmolzene Bleioxyd, die Bleiglätte, seitlich aus dem Heerd abgeflossen war und das sich hierbei nicht oxydierende Silber schliesslich in der Mitte der Heerdsohle zurückblieb. Diese durch den Treibprocess entstandene Bleiglätte wurde dann in einem anderen Flammofen, oder auch in Schacht- und Heerdöfen, mit Kohlen zusammen erhitzt und bei diesem sog. Glättefrischen unter Kohlendioxydentwicklung silberfreies Blei, Frischblei, gewonnen:



Enthielt das Werkblei weniger als 0.025 Proc. Silber, so unterblieb seine Abscheidung, weil dann die Kosten derselben durch das zu gewinnende Silber nicht gedeckt wurden. Jetzt wird daraus bei einem viel geringeren Silbergehalt noch mit Vortheil Silber abgeschieden, es wird nämlich das Blei vor dem Erhitzen auf dem Treibheerd mit Silber angereichert, oder das Silber dem Blei mit Zink entzogen.

Pattinson's Verfahren. Wenn geschmolzenes, wenig silberhaltiges Blei unter Umrühren langsam erkaltet, so scheiden sich zuerst fast silberfreie Bleikrystalle aus, während silberreicheres Blei flüssig bleibt. Auf diesem eigenthümlichen Verhalten des silberhaltigen Bleis, welches 1833 von Pattinson in Newcastle beobachtet worden ist, beruht einerseits die Anreicherung von silberarmem Blei oder die Gewinnung von Reichblei, andererseits die Gewinnung eines sehr reinen Bleis, des raffinierten Bleis; das Verfahren selbst wird gewöhnlich nach seinem Begründer das Pattinsoniren genannt.

Da Silber viel schwerer schmilzt als Blei, so sollte man in dem auskrystallisirenden Blei das silberreichere erwarten, während doch das Umgekehrte der Fall ist. Allein es ist bekannt, dass viele Legirungen leichter schmelzen als jedes einzelne der darin enthaltenen Metalle für sich (S. 4), beim Pattinsoniren erweist sich das silberreichere Blei leichter schmelzbar, oder richtiger später erstarrend, als ein silberärmeres. Es ist zur Zeit schwer, den Pattinson'schen Anreicherungsprocess zu erklären, weil ihm wahrscheinlich physikalische Verhältnisse zu Grunde liegen, welche noch nicht erkannt sind; trotzdem wird fast überall pattinsonirt und das dabei angereicherte Blei auf Treibheerden erhitzt.

Zur Ausführung hat man 6 bis 8 gusseiserne Kessel neben einander stehen. In dem ersten wird das silberarme Blei über freiem Feuer geschmolzen, es wird abgeschäumt, so dass seine Oberfläche blank ist, dann wird das Feuer entfernt. Das Metall beginnt sich abzukühlen, allmählig scheiden sich an der Oberfläche kleine Krystalle aus, dann wird die ganze Metallmasse mit einem Eisenstabe fortwährend gerührt, wodurch die Krystalle zu Boden sinken und sich hier anhäufen. Sie werden mit Hilfe eines durchlöchernten Löffels herausgeschöpft und auf den Kesselrand gelegt, von wo das ihnen anhängende silberreichere flüssige Blei in den Kessel zurückfließt. Man leert dann dessen Inhalt in den nächsten nebenstehenden Kessel, in dem die Operation fortgesetzt wird und benutzt dazu schliesslich sämtliche Kessel, bis etwa  $\frac{3}{4}$  des ursprünglichen Bleis als reines Blei auskrystallisirt sind,  $\frac{1}{4}$  nicht krystallisirt, aber silberreich für den Treibprocess zurückgeblieben ist.

Die Anreicherung des Bleis nach diesem Verfahren wird so weit getrieben, dass der Silbergehalt des nicht krystallisirten Bleis 0.6 bis 0.9 Proc. beträgt, über welche Gränze hinauszugehen der Kosten wegen nicht räthlich ist. Es lässt sich zwar nach diesem Process ein 2.25 Proc. Silber enthaltendes Blei von auskrystallisirtem silberarmen abgiessen, ein silberreicheres aber würde geschmolzen beim Abkühlen gerade umgekehrt ein noch silberreicheres Blei auskrystallisiren lassen, während silberärmeres flüssig bliebe (Reich), weshalb das Pattinsoniren bei einem viel Silber enthaltendem Blei nicht anwendbar ist. Eine Reinigung des Bleis von anderen Metallen als Silber wird durch das Pattinsoniren weniger erreicht, denn nach Baker concentrirt sich wohl Kupfer bis zu einem gewissen Grade in dem flüssig bleibenden, silberreicheren Blei, es ist aber bei grösserem Gehalt auch im krystallisirten, nach Streng sogar vorzugsweise in diesem enthalten, Arsen und Antimon finden sich in beiden Sorten.

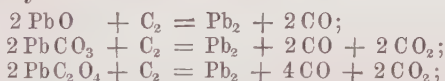
Parkes' Verfahren. Es ist 1842 von Karsten erkannt worden, dass sich Blei und Zink nicht in jedem Verhältniss zusammenschmelzen lassen, sondern beim Erkalten einer Schmelze sich in zinkhaltiges Blei und bleihaltiges Zink trennen, dass ferner silberhaltiges Werkblei beim Zusammenschmelzen mit Zink fast vollständig entsilbert werde und die flüssige Masse bei langsamem Abkühlen zwei Legirungen bilde, deren untere aus zinkischem Blei, deren obere aus silberhaltigem Zink bestehe. Blei nimmt nur 1.6 Proc. Zink, letzteres nur 1.2 Proc. Blei, bei Anwesenheit von Silber dieses aber ganz auf. Parkes in Birmingham, welcher Karsten's Versuche nicht gekannt hatte, gründete hierauf 1850 ein Verfahren der Entsilberung des Bleis und liess es sich für England patentiren.

Darnach wird Werkblei in einem gusseisernen Kessel geschmolzen, abgeschäumt, und nachdem es auf die Schmelztemperatur des Zinks (415°) erhitzt ist, in einem nebenstehenden Kessel in das in ihm schmelzende Zink gekellt (für je 1 Th. Silber im Blei 28 Th. oder etwas weniger Zink). Nach gutem Umrühren wird das Gemisch langsam erkalten gelassen. Wird seine Oberfläche fest, so entfernt man erst den Schaum mit einem durchlöchernten Löffel, dann die obenauf sich absetzende Kruste von silberhaltigem Zink, schäumt noch das flüssige Blei ab, bis es an den Kesselwandungen zu krystallisiren beginnt. Dann verstärkt man das Feuer, erhitzt das Blei bis zum Schmelzpunkt des Zinks, trägt eine zweite Portion Zink hinein, verfährt wie vorher. Endlich

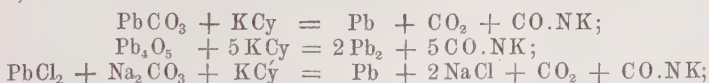
setzt man den Rest des Zinks hinzu, wiederholt das Verfahren, schäumt recht sorgfältig, lässt sehr langsam abkühlen und hat nun im Kessel silberfreies zinkisches Blei, Armblei, alles Silber in dem von ihm abgehobenen Zink. Aus letzterem wird Silber gewonnen, das erstere muss von Zink befreit werden.

Zur Entzinkung des gewonnenen Bleis wird es etwa 24 Stunden lang unter einer Schicht von Bleichlorid (4·7 Proc. des Bleis) erhitzt, man sucht beide durch öfteres Umrühren mit einander gut in Berührung zu bringen, damit das Zink das Bleichlorid zersetzen und Zinkchlorid entstehen kann. Letzteres geht in die schlackige Masse über, der man etwas Kalk zusetzt um sie consistenter zu machen, sie wird abgezogen, das zurückbleibende Blei ist dann zinkfrei (Herbst und Wassermann). Uebrigens lässt sich das Blei zu seiner Entzinkung auch unter einer Decke von 1 Proc. Kochsalz 8 bis 10 Stunden lang schmelzen, wobei das Zink in Chlorid verwandelt wird, dies in den entstehenden abzuhebenden Schaum übergeht; oder man schmilzt es mit 2 Proc. Stassfurter Abraumsalz 24 Stunden lang, dessen Chloride zur Bildung von Zinkchlorid beitragen, und fügt vorthellhaft noch Bleisulfat hinzu, weil das Blei dadurch auch antimonfrei wird. Am Harz und in Oberschlesien leitet man in das geschmolzene zinkische Blei überhitzten Wasserdampf, welcher durch Zink, nicht auch durch Blei zersetzt wird; es entweicht Wasserstoffgas, das entstandene Zinkoxyd verdampft zum Theil auch, theilweis aber bleibt es auf der Oberfläche des schmelzenden Bleis, das abgelassen wird, sobald die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat (Cordurié in Toulouse).

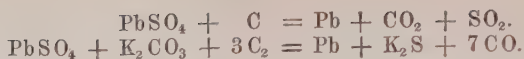
Das im Handel vorkommende Blei ist nicht ganz rein, es finden sich darin wohl Spuren von Schwefel, Kupfer, Zink, Eisen, Antimon, Wismuth, Silber, doch beträgt die Gesamtmenge dieser Metalle selten über 0·017 Proc. Reines Blei ist aus mehreren reinen Bleiverbindungen zu erhalten: Beim Glühen von Bleioxyd, -hydroxyd, -carbonat oder -oxalat nach Zusatz von Kohlenpulver unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd:



es scheidet sich aus Bleioxalat auch ohne Kohle beim Glühen unter Luftabschluss ab (Winkelblech), ferner beim Schmelzen von Bleioxyd, Mennige, Bleicarbonat mit Kaliumcyanid neben Kaliumcyanat, oder beim Eintragen einer Mischung von 1 Th. Bleichlorid und  $\frac{2}{3}$  Th. Soda in schmelzendes Kaliumcyanid unter Kohlendioxydentwicklung und Bildung von Kaliumcyanat (Stas):



es wird beim Glühen eines Gemenges von Bleisulfat mit Kohle (Berthier), oder beim Schmelzen von Bleisulfat mit Weinstenkohle, oder einem Gemenge von Potasche und Kohle neben Kaliumsulfid unter Entwicklung von Kohlenoxydgas erhalten:



Krystallisirtes Blei wird erhalten, wenn man geschmolzenes Blei halb erstarren lässt und dann das Flüssige vom Festen abgiesst, oder wenn man eine Zinkstange in einer Lösung von 1 Th. Bleiacetat in 1·5 Th. concentrirtem Essig und 50 bis 100 Th. Wasser stehen lässt, wobei Zink das Blei aus der Lösung fällt und zwar in glänzenden, grossen Blättern, welche vom Zinkstab ausgehen, einen sog. Bleibaum bilden.

Reines Blei ist bläulich-grauweiss, im geschmolzenen Zustande weiss, frisch geschnitten stark glänzend, sein Glanz verschwindet bald beim Liegen an der Luft wegen eintretender oberflächlicher Oxydation. In Masse zeigt es kaum ein krystallinisches Gefüge, aber in oben angegebener Weise geschmolzen und erkaltet krystallisirt es in regulären Octaëdern, auch in farnkrautartigen Haufen, als Bleibaum in Blättern (s. oben). Sein spec. Gew. ist bei sehr langsamem Uebergang vom flüssigen in den festen Zustand 11·254, bei plötzlichem 11·363, und nach dem Hämmern 11·388 (Deville). Es ist weich, biegsam, zähe, mit einem Messer zu schneiden, lässt sich, ohne an den Rändern zu reissen, in Platten auswalzen, jedoch nicht zu dünnem Draht ausziehen; es färbt an Händen und auf Papier gestrichen stark ab, durch wiederholtes Schmelzen aber wird es hart und spröde, weil es oxydhaltig wird, ebenso erhöhen geringe Mengen von Schwefel, Arsen und Antimon seine Härte und Sprödigkeit. Bis fast zu seinem Schmelzpunkt erhitzt wird es ebenfalls spröde (Brigel), sein Schmelzpunkt liegt bei 326° (v. Riemsdyk), 334° (Kupffer, Person), es beginnt schon bei starker Rothglühhitze zu verdampfen und siedet bei 1450 bis 1600°, weshalb ein Verlust durch Verdampfen bei seiner Gewinnung nicht ganz zu vermeiden ist. Beim Erkalten erstarrt es ruhig mit eingesenkter Oberfläche.

Wie das Blei in trockner Luft ganz unverändert bleibt, sich nur in feuchter oberflächlich oxydirt, so ist es auch in ganz reinem, luftfreiem Wasser unveränderlich und unlöslich, wird aber oberflächlich oxydirt, wenn es mit Wasser und Luft, also mit gewöhnlichem, stets lufthaltigem Wasser in Berührung kommt. Das entstehende Bleihydroxyd löst sich auf, das Wasser wird bleihaltig; wirkt hinterher das Kohlendioxyd der Luft ein, so kann zwar das Blei aus der Lösung wieder als basisches Carbonat gefällt werden, aber es bildet sich von Neuem Bleihydroxyd und löst sich, so lange das lufthaltige Wasser mit Blei in Berührung ist. Geringe Mengen gewisser Salze, welche zum Theil in Quell- und Brunnenwasser vorkommen, die auch mit bleiernem



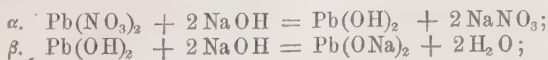
Leitungsröhren wohl in Berührung kommen, beeinflussen die Löslichkeit des Bleis in Wasser sehr, vermehren sie seltener, vermindern sie in der Regel oder heben sie ganz auf. Aus Untersuchungen, welche 1876 von P. Muir angestellt worden sind, ergiebt sich, dass Nitrate, namentlich Ammoniumnitrat, die Löslichkeit des Bleis in Wasser bedeutend vermehren, dass die gleichzeitige Anwesenheit von Carbonaten, Sulfaten und Chloriden sie vermindert, sogar gänzlich aufzuheben vermag, und geringe Mengen der letzteren Salze für sich allein in reinem Wasser gelöst, dessen Lösungsvermögen für Blei sehr vermindern. Auch vermehrt sich nach Muir die Menge des gelösten Bleis nach 24 Stunden kaum merklich bei den Salzen, welche eine vermindernde Wirkung ausüben, sie wächst dagegen mit der Länge der Einwirkungszeit bei den Salzen, welche wie die Nitrate die Löslichkeit des Bleis begünstigen. Wasser, bei gewöhnlichem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt, wirkt nicht beträchtlich lösend auf Blei, dagegen wird von dem unter 6 Atm. Druck gesättigten Wasser viel Blei gelöst; zwar übt Kaliumcarbonat auch hier einen vermindernenden Einfluss aus, jedoch ist die Menge des gelösten Bleies immer noch gross genug, so dass ein solches Wasser nicht als Genusswasser dienen kann.

Höchst wahrscheinlich zeigt sich beim Blei Allotropie, denn ein von Wöhler aus Bleinitrat elektrolytisch gewonnenes, am —Pol abgeschiedenes Blei erschien in kupferfarbenen Blättchen, die an der Luft unverändert blieben und sich nur in heisser Salpetersäure lösten, wobei noch der letzte Rest roth blieb.

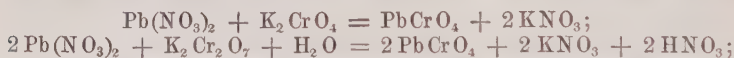
Zu erkennen ist Blei an seinen physikalischen Eigenschaften, seine Verbindungen färben eine nichtleuchtende Flamme fahlblau, ihr Spectrum zeigt Linien im Grün (Werther), ein Funkenspectrum des Bleis aber zeigt mehrere Linien zwischen Orange und Violett, von denen eine violette die hellste und charakteristischste, eine grüne schwächer und eine neben der Natriumlinie liegende rothe noch schwächer ist (Lecoq de Boisbaudran).

Die Sauerstoffverbindungen des Bleis werden schon beim Erhitzen für sich auf Kohle in der Reductionsflamme zu Metall reducirt, alle Bleiverbindungen aber geben mit Soda, oder mit Kaliumcyanid, oder mit beiden zusammen auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt weiche, dehnbare Bleikügelchen, die in Salpetersäure löslich sind. Blei selbst aber giebt beim Erhitzen für sich auf Kohle in der Oxydationsflamme einen gelben Beschlag von Oxyd, der in der Oxydationsflamme vollständig, in der Reductionsflamme mit Hinterlassung eines bläulichen Anfluges flüchtig ist. Mit Borax oder Phosphorsalz schmelzen Bleiverbindungen zu farblosen Gläsern zusammen.

Aus einer Lösung des Bleis in mässig concentrirter Salpetersäure, sowie aus Bleisalzlösungen, welche stets sauer reagiren, fallen Kalium- oder Natriumhydroxyd: Weisses Bleihydroxyd, das im Ueberschuss der Reagentien als Alkaliumblei löslich ist:



**Ammoniak:** Weisses basisches Salz, das im Ueberschuss des Reagens unlöslich, aber in Natronlauge löslich ist ( $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3 + 3 \text{NH}_4.\text{NO}_3$ ); **Natriumcarbonat:** Weisses basisches Bleicarbonat, das je nach Temperatur der Mischung mehr oder weniger basisch ist, sich im Ueberschuss des Reagens wenig, in Natronlauge reichlich löst; **Natriumhydrocarbonat** oder **Ammoniumcarbonat:** Weisses Bleicarbonat, das in überschüssigen Reagentien unlöslich ist und beim Behandeln mit Kaliumsulfatlösung nicht zersetzt wird ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NaHCO}_3 = \text{PbCO}_3 + 2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ); **Natriumphosphat:** Weisses, in Alkalihydroxidlösung und Salzsäure, aber nicht in Essigsäure lösliches Bleiphosphat; **Wasserstoffsulfid** oder **Ammoniumhydrosulfid:** Schwarzes, im Ueberschuss des letzteren Reagens, in kalten verdünnten Säuren, Natronlauge und Kaliumcyanidlösung unlösliches, in erwärmter verdünnter Salpetersäure lösliches Bleisulfid ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{PbS} + 2 \text{HNO}_3$ ); **Schwefelsäure:** Weisses, in Wasser fast, in Weingeist ganz unlösliches Bleisulfat, das in heisser Salz- und Salpetersäure, auch in Kalilauge löslich ist, sich auch in basischem Ammoniumtartrat, sowie Ammoniumacetat löst, durch Alkalicarbonatlösung in Bleicarbonat verwandelt wird (Unterschied von Bariumsulfat) ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 2 \text{HNO}_3$ ); **Salzsäure, auch lösliche Chloride:** Weisses amorphes Bleichlorid, das beim Erhitzen auf Kohle unzersetzt als weisser Rauch verdampft, in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten seiner Lösung auskrystallisirt, durch Ammoniak in weisses basisches Chlorid verwandelt wird ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2 \text{HNO}_3$ ); **Oxalsäure:** Weisses Bleioxalat, das in Kalilauge, Salpetersäure, aber nicht in Essigsäure löslich ist; **Kaliumjodid:** Gelbes krystallinisches Bleijodid, das in Wasser nicht unlöslich, im Ueberschuss des concentrirten Reagens, in Kalilauge und heisser Salzsäure löslich ist; **Kaliumcyanid:** Weisses, im überschüssigen Reagens unlösliches, in Salpetersäure lösliches Bleicyanid; **Kaliumferrocyanür:** Weisses Bleiferrocyanür. **Kaliumferricyanid** Nichts; **Kaliumchromat** oder **Kaliumdichromat:** Gelbes, in verdünnter Salpetersäure unlösliches, in Natronlauge lösliches Bleichromat:



**Bariumcarbonat** fällt nur bei längerem Sieden aus einer Bleisalzlösung das Blei, Zink fällt blättrig krystallinisches Blei aus kalter Bleisalzlösung.

In der Fällung ihrer wässrigen Lösung durch Alkalicarbonate gleichen die Bleisalze den alkalischen Erdsalzen, den Magnesium-, Zink- und Aluminiumsalzen, in der Fällung derselben durch Schwefelsäure gleichen sie den Barium-, Strontium-, auch Calciumsalzen; von letzteren drei unterscheiden sich die Bleisalze aber durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und Ammoniumhydrosulfid, welche die Lösung jener nicht fällen, von Magnesium-, Zink- und Aluminiumsalzen durch die Fällung ihrer sauren Lösung durch Wasserstoffsulfid und mit Schwefelsäure; wie Aluminium- und Zinksalze werden auch Bleisalze durch Ammoniumhydrosulfid gefällt, aber der in der Lösung jener entstehende Niederschlag ist weiss, der in Bleisalzlösung entstehende schwarz, dann sind die durch Ammoniak erzeugten Niederschläge in Aluminium- und Bleisalzlösungen im Ueberschuss des Reagens unlöslich, der dadurch in Zinksalzlösung erzeugte ist darin löslich.

Zur quantitativen Bestimmung des Bleis wird es meistens in Oxyd oder Sulfat, seltener in Chromat, Chlorid oder Sulfid übergeführt, aus deren Menge die des Bleis berechnet.

Als Oxyd lässt es sich besonders leicht bestimmen, wenn Bleicarbonat oder Bleinitrat vorliegen; eine gewogene Menge dieser Salze (0.8 bis 1 g) wird

in einem gewogenen Porcellantiegel vorsichtig, nicht zu stark geglühet, bis ein Gewichtsverlust nicht mehr eintritt, es bleibt Bleioxyd zurück. Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Bleioxyds,  $\text{PbO}$ , von dem 100 Th. = 92.82 Th. Blei entsprechen. — Als Oxyd ist auch das Blei in solchen Salzen zu bestimmen, welche in Wasser, oder unter Entfernung ihrer Säure in Salpetersäure löslich sind. Es wird die mässig verdünnte Lösung einer gewogenen Meuge derselben mit etwas überschüssigem Ammoniumcarbonat und einigen Tropfen Ammoniaklösung versetzt, gelinde erwärmt, das nach dem Erkalten abzufiltrirende gefällte basische Bleicarbonat mit Wasser ausgewaschen und Filter mit Inhalt getrocknet. Darauf wird der Niederschlag möglichst gut vom Filter abgerieben auf ein Uhrgläschen vorläufig gelegt, das Filter verbrannt und die dabei erhaltene Asche in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht. Hier wird sie mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, erwärmt, zum Glühen erhitzt, dann wird nach dem Erkalten das vorher zurückgestellte Bleicarbonat in den Tiegel geschüttet und das Ganze mässig geglüht, bis alles Carbonat in Oxyd verwandelt ist, ein Gewichtsverlust beim Glühen des Tiegels nicht mehr eintritt. Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels und etwa 1 bis 2 mg für Filterasche = Gewicht des Bleioxyds. — Bei der Bestimmung des Bleis in Salzen organischer Säuren ist zu berücksichtigen, dass beim Glühen derselben Kohle entsteht und diese das gebildete Bleioxyd zu Metall reducirt, dass dies also hinterher oxydirt werden muss. Das lässt sich durch Erhitzen des Glührückstandes mit Salpetersäure oder Ammoniumnitrat bewerkstelligen. Es wird eine gewogene Menge des Salzes (1 bis 1.5 g) in einem gewogenen bedeckten Porcellantiegel erst gelinde, später stärker bis zum vollständigen Verkohlen der organischen Substanz erhitzt; dann lüftet man den Deckel, rührt mit einem Eisendraht um, die Masse erglüht und es bleibt ein Gemenge von Kohle, Bleioxyd und Blei zurück. Nun entfernt man den Tiegel aus der Flamme, legt einige Stückchen vorher geschmolzenes Ammoniumnitrat hinein und bedeckt den Tiegel sogleich; dann schmilzt das Salz, oxydirt die Kohle und verwandelt das Blei in Oxyd und Nitrat. Glüht man dann hinterher den Tiegel bis Dämpfe und Stickstoffdioxidgas nicht mehr entweichen, so bleibt reines Bleioxyd zurück und seine Menge ist nach Wägung des erkalteten Tiegels leicht zu berechnen (Dulk).

Als Sulfat ist das Blei in solchen Salzen zu bestimmen, welche in Wasser oder Salpetersäure löslich sind, auch wenn in letzterem Falle ihre Säure aus der Lösung nicht entfernt wird. Es wird die nicht zu verdünnte Lösung einer gewogenen Menge Salz in einem Becherglase mit mässig verdünnter Schwefelsäure in einigem Ueberschuss und dem Doppelten ihres Volumens Weingeist vermischt. Das dabei ausgeschiedene Sulfat wird nach einigen Stunden abfiltrirt, mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet. Dann wird es möglichst vom Filter abgerieben und in einen gewogenen Porcellantiegel geschüttet, das zusammengelegte Filter verbrannt und die dabei entstehende Asche auf den umgekehrt liegenden Deckel des Tiegels gelegt. Schliesslich glüht man das im Tiegel befindliche Sulfat, legt gegen Ende des Glühens den Deckel mit der Filterasche darauf und wägt das Ganze nach vollständigem Erkalten. Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels und etwa 1 bis 2 mg für Filterasche = Gewicht des Bleisulfats,  $\text{PbSO}_4$ , von dem 100 Th. = 68.31 Th. Blei entsprechen.

Im Falle bei einer Bestimmung des Bleis als Sulfat Weingeist nicht anzuwenden ist, wird nicht zu wenig Schwefelsäure zur Lösung gesetzt, der Niederschlag nach längerem Absetzen abfiltrirt, mit schwacher Schwefelsäure gewaschen und zuletzt erst durch mehrmaliges Nachspülen mit Weingeist die anhängende Schwefelsäure aus ihm entfernt. Enthält die Bleisalzlösung freie Salpetersäure, so ist es für vollständige Fällung des Bleis durch Schwefelsäure zu empfehlen, die gesammte Mischung nach Zusatz der Schwefelsäure im Wasser-

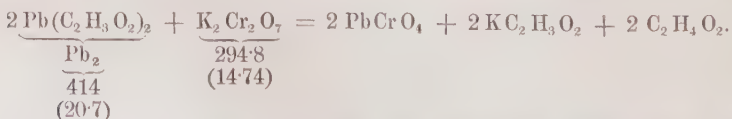


bade zu verdampfen, und dadurch die Salpetersäure zu entfernen, welche die vollständige Fällung des Bleis als Sulfat sonst verhindert. Bei Gegenwart von Salzsäure in der Lösung enthält der Niederschlag von Bleisulfat auch Bleichlorid; um auch letzteres in Sulfat überzuführen ist es nothwendig, die mit überschüssiger Schwefelsäure vermischte Lösung zu verdampfen und den Rückstand zu erhitzen, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, oder den Niederschlag, nachdem er sammt Filterasche im Tiegel ist, mit concentrirter Schwefelsäure zu durchtränken, diese zu verdampfen und dann zu glühen (Finkener). Statt der Schwefelsäure zur Fällung des Bleisulfats Alkalisulfatlösung anzuwenden, ist nicht zu billigen, weil dann ein alkalihaltiges Bleisulfat fallen würde, dem das Alkali zwar durch längeres Waschen mit Wasser entzogen werden kann, aber nicht ohne Verlust von Bleisulfat (Levol).

Um aus Oxyden, sowie Bleisalzen mit in der Hitze flüchtigen Säuren das Sulfat für die Bleibestimmung zu erhalten, genügt es, eine gewogene Menge derselben in einer gewogenen kleinen Porcellanschale in schwacher Salpetersäure zu lösen, dazu mässig verdünnte Schwefelsäure zu setzen, das Ganze vorsichtig zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand schwach zu glühen, bis sich Schwefelsäuredämpfe nicht mehr entwickeln. Um aus organischen Bleisalzen reines Sulfat zu gewinnen, übergiesst man sie in einem gewogenen Porcellantiegel mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, erhitzt vorsichtig im wohlbedeckten Tiegel, bis alle Schwefelsäure verdampft ist, glüht und wägt. Sollte der Rückstand bei einmaligem Abdampfen nicht weiss sein, so befeuchtet man ihn noch einmal mit Schwefelsäure und etwas nicht zu concentrirter Salpetersäure und wiederholt die Operation.

Es sind mehrere maassanalytische Bestimmungen des Bleis vorgeschlagen worden, z. B. die Bleilösung mit einer titrirten Kaliumsulfatlösung so lange zu versetzen, bis die über dem ausgeschiedenen Bleisulfat stehende Flüssigkeit bleifrei ist, ein Tropfen derselben auf einem mit Kaliumjodidlösung getränkten Papier kein gelbes Bleijodid mehr erzeugt (Pappenheim), oder aus der Bleilösung mit Oxalsäure Bleioxalat zu fällen, dies nach dem Abfiltriren und Waschen in Salpetersäure zu lösen, in der Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure die frei gewordene Oxalsäure durch Kaliumpermanganat zu bestimmen und darnach die Menge des Bleis zu berechnen (Hempel), oder aus der Bleilösung mit Natriumcarbonat basisches Bleicarbonat zu fällen, dies nach dem Abfiltriren und Waschen in einer bestimmten Menge Normalsalpetersäure zu lösen, aus der Lösung dann mit Natriumsulfat das Blei zu fällen, auf alkalimetrischem Wege die Menge der noch freien Salpetersäure zu bestimmen, darnach die zu berechnen, welche zur Lösung des Bleicarbonats verbraucht wurde, aus der auch die Menge des Bleis zu berechnen ist (Mohr). Alle diese Bestimmungen sind umständlicher auszuführen, als die gewichtsanalytischen, nur die folgende verdient in dieser Beziehung als die beste hervorgehoben zu werden:

Methode von H. Schwarz. Sie beruhet darauf, dass Blei aus essigsaurer Lösung durch Kaliumdichromat als gelbes unlösliches Bleichromat vollständig gefällt wird und jeder kleinste Ueberschuss von Kaliumdichromat in der Mischung durch Silbernitrat am Entstehen von braunrothem Silberchromat erkannt werden kann:

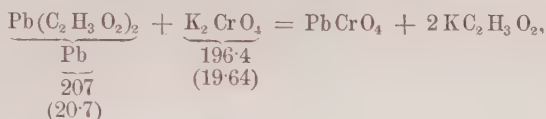


Man setzt zur wässrigen Lösung einer gewogenen Menge Bleisalz, oder zur Lösung derselben in Essigsäure, oder zur Lösung in Salpetersäure, nach-



dem sie mit Ammoniak genau neutralisirt worden ist, nicht zu wenig Natriumacetat, und tropft nun so lange unter Umrühren aus einer Bürette Kaliumdichromatlösung (14.74 g zu 1 l gelöst) hinzu, bis der entstehende Niederschlag von Bleichromat sich rasch absetzt und ein, mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen der darüber stehenden klaren Flüssigkeit in einem Tropfen neutraler Silbernitratlösung, der zweckmässig auf einer Porcellanplatte liegt, eine deutliche rothbraune Färbung durch entstehendes Silberchromat hervorbringt. Tritt das ein, so ist alles Blei der Lösung als Chromat ausgefällt, man zieht aber 0.1 cbem von der verbrauchten Kaliumdichromatlösung ab, da dieser zum Hervorrufen der Endreaction verbraucht ist, und berechnet den Rest für Blei; 1 cbem Kaliumdichromatlösung = 0.01474 g  $K_2Cr_2O_7$ , = 0.0207 g Pb, wonach der Bleigehalt des Bleisalzes zu berechnen ist.

Mohr empfiehlt zu dieser Bestimmung neutrales Kaliumchromat zu verwenden, der Process ist dann



es müssen 19.64 g Kaliumchromat zu 1 l gelöst werden, wenn 1 cbem der Lösung = 0.0207 g Blei entsprechen soll.

Zu prüfen ist das Blei des Handels auf Eisen und Zink: Seine Lösung in mässig concentrirter Salpetersäure wird im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit etwas Wasser, Salzsäure und dem doppelten Volumen der Mischung Weingeist gemischt, dann das entstandene Bleichlorid abfiltrirt; bei Gegenwart von Eisen färbt sich das Filtrat mit Kaliumsulfocyanat roth, giebt mit überschüssigem Ammoniak vermisch einen rothbraunen Niederschlag von Eisehydroxyd, und die von diesem abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit bei Gegenwart von Zink beim Sättigen mit Wasserstoffsulfid einen weissen Niederschlag von Zinksulfid; auf Wismuth und Kupfer: Wird die salpetersaure Lösung des Bleis mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt und in warmer, mässig concentrirter Salpetersäure gelöst, zur Lösung Schwefelsäure und Weingeist gesetzt und das niedergefallene Bleisulfat abfiltrirt, so wird das Filtrat auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak bei Anwesenheit von Wismuth einen weissen Niederschlag von Wismuthhydroxyd auscheiden, bei Anwesenheit von Kupfer sich aber blau färben; auf Silber: Wird die verdünnte salpetersaure Lösung des Bleis mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss und mit Kaliumcyanid gemischt, mässig erwärmt und dann filtrirt, so enthält das vom gefällten Bleicarbonat ablaufende Filtrat bei Anwesenheit von Silber Silberkaliumcyanid, und giebt in Folge dessen beim Uebersättigen mit Salzsäure weisses Silberchlorid; auf Arsen: Wird der Niederschlag, welcher aus der mit Ammoniak neutralisirten salpetersauren Lösung des Bleis durch überschüssiges Ammoniumhydrosulfid gefällt wird, nach dem Erwärmen der Mischung abfiltrirt, so giebt das Filtrat bei Gegenwart von Arsen auf Zusatz überschüssiger Salzsäure gelbes Arsentrisulfid; auf Antimon: Bei seiner Anwesenheit hinterlässt das Blei beim Lösen in Salpetersäure weisses Bleiantimonat, das abfiltrirt sich in heisser Salzsäure löst; aus dieser Lösung fällt überschüssiges Ammoniumhydrosulfid nach vorhergehendem Neutralisiren mit Ammoniak Bleisulfid, und aus der von ihm abfiltrirten Lösung überschüssig zugesetzte Salzsäure orangeröthes Antimonsulfid.

Reines Blei ist daran zu erkennen, dass es geschmolzen sich mit einer feinen Haut überzieht, welche aber zerreisst, wenn die Oberfläche bewegt wird.

Ausgedehnte Anwendung findet das Blei vorzüglich wegen seiner Weichheit und leichten Schmelzbarkkeit in der Technik. Dünne gewalzte Bleiplatten werden zum Bau von Schwefelsäurekammern verwendet, hier mit Hülfe einer Knallgasflamme mit Blei zusammen gelöthet, es werden daraus Kessel und Pfannen verfertigt, sie dienen zum Auskleiden von hölzernen und eisernen Gefässen, in denen saure Flüssigkeiten erhitzt werden sollen; sehr dünne Bleibleche, Bleifolie, welche durch Schlagen mit Holzhämmern dargestellt werden, finden als Emballage für Thee, Schnupftabacke und viele Genussmittel Verwendung, häufig mit Unrecht, da sie dieselben bleihaltig machen, auch dann noch, wenn sie mit Zinn plattirt, oder galvanisch verzinnt sind (A. Vogel). Zu Bleiröhren für Wasserleitungen und andere Zwecke wird das Blei geschmolzen und eben erstarrt durch ringförmige Oeffnungen gepresst, Bleidraht wird ebenfalls durch Pressen durch Oeffnungen von bestimmten Durchmesser erhalten, da sich Blei nicht ziehen lässt, er ist nicht sehr fest, aber in feuchter Luft, auch gegen viele Säuren widerstandsfähig, weshalb er zum Befestigen von Schildern an Säureflaschen zu gebrauchen ist. Flintenkugeln werden aus Blei gegossen, oder aus dickem Bleidraht gepresst, Bleischrot aus arsenhaltigem, deshalb leichter schmelzbaren Blei in der Weise fabricirt, dass man es geschmolzen von einem 40 bis 50 m hohen Thurm herab durch ein Sieb mit passend grossen Oeffnungen in Wasser fliessen lässt, Lettern und Stereotypplatten werden für den Buchdruck aus antimonhaltigem, deshalb ziemlich harten Blei angefertigt. Viel Blei wird zur Fabrikation von Bleiglätte, Bleiweiss, Bleizucker und einigen andern Präparaten verbraucht.

Verbindungen des Bleis. Dass Blei sich direct mit Sauerstoff verbinden kann, beim Liegen an feuchter Luft, oder in lufthaltigem Wasser sich langsam und oberflächlich oxydirt, ist schon S. 394 erwähnt, leichter oxydirt es sich beim Schmelzen und Erhitzen in der äusseren Löthrohrflamme auf Kosten des Sauerstoffs der Luft; es zersetzt auch Wasser, wird unter Wasserstoffentwicklung Oxyd, aber nur, wenn es weissglühend mit Wasserdampf in Berührung kommt. Es verbindet sich, stark erhitzt, sehr langsam mit Chlorgas, aber ohne Feuererscheinung, vereinigt sich unter Erglügen mit Schwefel, wenn dessen Dampf darüber fortgeleitet wird, oder gepulverter Schwefel in schmelzendes Blei eingerührt wird. In Salzsäure ist es unlöslich, nur bei gleichzeitigem Luftzutritt sehr wenig, und bei erhöhter Temperatur mehr löslich unter Wasserstoffentwicklung, leichter löst es sich in Jodwasserstoffsäure; unlöslich ist er ferner in verdünnter Schwefelsäure, aber in heisser, concentrirter Säure

löst es sich in geringer Menge unter Entwicklung von Schwefeldioxyd als Sulfat auf, das aus der Lösung durch Wasserzusatz wieder ausscheidet. Am leichtesten löst es sich in warmer Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung, namentlich wenn der Säure soviel Wasser beigemischt ist, dass das entstehende Bleinitrat sich darin lösen kann. In organischen Säuren löst es sich etwas, jedoch nur, wenn gleichzeitig Luft zu seiner Oxydation hinzutreten kann.

Man kennt eine grössere Anzahl von Legirungen des Bleis mit Metallen, von denen mehrere technische Verwendung finden, viele sich durch Krystallisationsfähigkeit, grössere Härte, zuweilen durch grössere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, häufig durch leichtere Oxydationsfähigkeit in feuchter Luft vor dem Blei auszeichnen. Mit den meisten Metallen, namentlich Gold, Silber, lässt sich Blei in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, wenn auch die Legirungen, namentlich bei raschem Erstarren, nicht immer homogen sind, mit mehreren legirt es sich nur in bestimmten Grenzen, es nimmt z. B. nur 1·6 Proc. Zink, nicht ganz 1 Proc. Eisen auf. Blei und Antimon lassen sich leicht zusammenschmelzen, die Legirungen sind krystallinisch, eine solche von 2 Pb : 1 Sb ist sehr hart, aber spröde, eine andere von 3 bis 4 Pb : 1 Sb zwar auch hart, aber hämmerbar; Letternmetall besteht aus 84 bis 80 Pb : 16 bis 20 Sb, gewöhnlich wird es aber durch einen Zusatz von Zinn und Wismuth leichtflüssiger beim Schmelzen gemacht; eine Legirung für Stereotypplatten besteht aus 9 Pb : 2 Sb : 2 Bi, für Platten zum Musiknotendruck aus 7 Pb : 1 Sb : 12 Sn. Legirungen des Bleis mit 0·3 bis 0·8 Proc. Arsen sind spröde, werden beim Schmelzen sehr dünnflüssig, dienen zur Fabrikation von Schrot. Blei und Kupfer geben nur homogene Legirungen, wenn ersteres geschmolzen in sehr heisses geschmolzenes Kupfer eingerührt und unmittelbar darauf die Mischung ausgegossen wird (Guethier), eine Legirung von gleichen Theilen beider Metalle ist rosenroth, leicht schmelzbar, hat körnigen Bruch. Blei und Zinn geben harte Legirungen, die von den Zinnarbeitern mehr als reines Zinn verbraucht werden, aber nicht über 5 Proc. Blei enthalten dürfen, wenn sie zur Fabrikation von Gefässen dienen sollen, in denen saure Genussmittel aufbewahrt werden, bei grösserem Bleigehalt entziehen verdünnte Säuren der Legirung Blei (Roussin). Zinnbleilegirungen dienen zum Löthen: Schwaches Schnellloth besteht aus 1 Pb : 2 Sn, schmilzt bei 170°, gewöhnliches Schnellloth aus 1 Pb : 1 Sn, schmilzt bei 184 bis 190°, starkes Schnellloth aus 2 Pb : 1 Sn, schmilzt bei 228°, Sickerloth aus 37 Pb : 63 Sn. Mit Queck-

silber amalgamirt sich das Blei leicht, durch Auspressen des überschüssigen Quecksilbers erhielt Joule ein Amalgam, das nahezu der Formel  $Pb_2Hg$  entsprechend zusammengesetzt war. Werden 2 Th. geschmolzenes Blei mit 1 Th. Quecksilber vermischt und das Amalgam so lange der Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure ausgesetzt, als diese daraus Bleiacetat resp. -carbonat bilden, so hinterbleibt ein festes, weisses, krySTALLINISCHES Amalgam  $Pb_2Hg_3$  (A. Bauer).

Alle Bleisalze wirken auf den Thierorganismus giftig. Schon Gaben von 5 bis 6 dg können acut giftig wirken, können Brechen erregen, Magenbrennen bei starkem Durst, Diarrhöe, Wadenkrämpfe, vollständige Lähmung der Extremitäten und Bewusstlosigkeit, Anästhesie, endlich den Tod veranlassen. Kleinere, aber fortgesetzt gereichte Gaben verursachen chronische Bleivergiftungen, verursachen Verstopfungen, kolikartige Schmerzen im Unterleib, Lähmung der Handgelenke, es folgen epileptische Krämpfe und totale Lähmung, Albuminurie und Gehirnwassersucht. Solchen chronischen Bleivergiftungen sind namentlich die Arbeiter auf den Bleihütten, in Bleiweiss- und Mennigefabriken, sowie mit Bleifarben umgehende Maler ausgesetzt, sie leiden bei nicht genügender Vorsicht leicht an der Bleikolik oder Hüttenkatze, einer schon vor Hippokrates gekannten Krankheit (tabes saturnina), die sich unter anderen auch dadurch bemerkbar macht, dass sich am Zahnfleisch der Kranken in der Nähe der Zähne eine blaue Linie zeigt, welche durch Abscheidung von Bleisulfid entstehen soll. Gegenmittel bei acuten Bleivergiftungen sind rasch wirkende Brechmittel, Milch, Eiweisslösung und schleimige Getränke.

Bei localer Anwendung wirken lösliche Bleisalze auch in verdünnten Lösungen zusammenziehend auf die Blutgefässe, in concentrirter Lösung irritirend, sie werden daher äusserlich bei Entzündungen, innerlich bei Blutungen gegeben.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor, auch mit Cyan ist je eine Verbindung des Bleis bekannt.

Bleichlorid (Chlorblei, salzsaures Bleioxyd, Hornblei, Magisterium plumbi),  $PbCl_2$ . Wird in der Medicin nicht gebraucht, zuweilen bei analytischen Untersuchungen von Bleiverbindungen erhalten, ist von Monticelli und Covelli unter den Fumarolenproducten des Vesuvs von 1817 gefunden und Cotunnit genannt. Dass es nur schwer durch Einwirkung von Chlor oder kalter Salzsäure auf Blei entsteht ist schon S. 400 gesagt, leichter bildet es sich beim Kochen von Blei mit concentrirter Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung, beim Erhitzen von Bleioxyd, Bleicarbonat, auch Bleisulfid mit dieser Säure, oder auch



beim Mischen der Lösung eines Bleisalzes, z. B. von 1 Th. Bleiacetat in 3 Th. Wasser mit 1 Th. Salzsäure (1·124 spec. Gew.), oder einer Chloridlösung, wobei es pulvrig niederfällt:



Um es krystallinisch zu gewinnen wird das gefällte in siedender verdünnter Salzsäure gelöst, oder eine nicht zu concentrirte wässrige Bleiacetatlösung siedend mit etwas überschüssiger Salzsäure gemischt, in beiden Fällen die heiss zu filtrirende Lösung ruhig erkalten gelassen; die Krystalle werden abfiltrirt, mit wenig Wasser abgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Bleichlorid ist ein weisses, krystallinisches Pulver, oder erscheint in kleinen, weissen, seideglänzenden, rhombischen Prismen von 5·82 spec. Gew. (Schabus). Bei Luftabschluss erhitzt schmilzt es noch vor dem Glühen, siedet bei 861 bis 1000° (Carnelley und Williams), und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, hornähnlichen Masse; bei Luftzutritt erhitzt wird es unter Verlust von Chlor und Aufnahme von Sauerstoff in ein zurückbleibendes basisches Chlorid oder Oxychlorid,  $\text{PbCl}_2, \text{PbO} = \text{Pb}_2\text{OCl}_2 = \text{ClPb} \cdot \text{O} \cdot \text{PbCl}$ , verwandelt, das als sehr seltenes Mineral Matlockit genannt von Cromford Level bei Matlock in Derbyshire gefunden ist.

Es sind mehrere basische Chloride oder Oxychloride des Bleis bekannt. Dasselbe, dem Matlockit entsprechend zusammengesetzte,  $\text{Pb}_2\text{OCl}_2$ , entsteht beim Zusammenschmelzen von gleichen Molekülen Chlorid und Bleicarbonat unter Entweichen von Kohlendioxyd, ist geschmolzen gelb, erkaltet perlfarbig und krystallinisch (Döbereiner); ein anderes,  $3\text{PbCl}_2, \text{PbO} = \text{Pb}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$ , erhielt Vauquelin beim Zusammenschmelzen von 4 Th. Bleichlorid und 1 Th. Bleioxyd, es ist blättrig, perlgrau. Ammoniak und Alkalihydroxyde fallen aus Bleichloridlösung ein weisses Oxychlorid,  $\text{PbCl}_2, 3\text{PbO}, 4\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_4\text{O}_3\text{Cl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius), das auch beim Einwirken einer wässrigen Lösung von 1 Th. Kochsalz auf 7 Th. Bleioxyd entsteht (Scheele), beim Erhitzen unter Wasserabgabe gelb wird und in diesem Zustande schon 1787 von Turner als Malerfarbe anzuwenden empfohlen worden ist (Turner's Gelb, Patentgelb). Ein anderes Oxychlorid, das als Casseler Gelb früher viel als Malerfarbe gebraucht wurde, wird durch Schmelzen eines Gemenges von etwa 10 Th. Bleioxyd, Mennige oder Bleiweiss und 1 Th. Ammoniumchlorid erhalten; die nach dem Erkalten schön gelbe, strahlig-krystallinische Masse ist annähernd der Formel  $\text{PbCl}_2, 7\text{PbO} = \text{Pb}_8\text{O}_7\text{Cl}_2$  entsprechend zusammengesetzt.

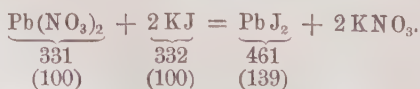
Es existirt auch ein Bleihydroxychlorid,  $\text{PbCl}_2, \text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{Pb}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$ , das beim Mischen einer heissen, verdünnten wässrigen Bleichloridlösung durch Kalkwasser als blendend weisser Niederschlag gewonnen und statt des Bleiweiss als Malerfarbe unter dem Namen Pattinson's Bleiweiss verwendet wird.

Bleichlorid löst sich schwer in Wasser, 1 Th. verlangt 135 Th. von 12·5° (Bischoff), etwa 30 Th. siedendes Wasser, in verdünnter Salzsäure ist es noch schwerer, in concentrirter

leichter löslich, weshalb aus letzterer Lösung beim Verdünnen mit Wasser das Chlorid fällt. Unlöslich ist es in 94procentigem Weingeist, sehr wenig in wässrigem löslich, reichlich löst es sich in wässrigen Lösungen von Alkalithiosulfat und Natriumacetat, vielleicht weil Doppelsalze entstehen. Wasserfreies Glycerin löst 1.995 Proc. Bleichlorid (Piesse).

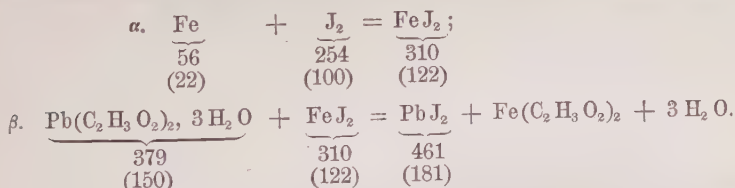
Es absorbiert Ammoniakgas, bildet damit eine Verbindung,  $2 \text{PbCl}_2, 3 \text{NH}_3$ , die beim Erwärmen wieder zerfällt (H. Rose); durch Kohlenoxydgas wird es in Glühhitze zu Blei reducirt, während Kohlenoxychloridgas entweicht ( $\text{PbCl}_2 + \text{CO} = \text{Pb} + \text{COCl}_2$ ); durch Wasserstoffsulfdgas wird seine concentrirte salzsaure Lösung nicht gefällt (Göbel), leitet man aber in die schwach saure Lösung wenig Wasserstoffsulfid, so scheidet sich ein gelbes Bleichlorosulfid,  $\text{PbCl}_2, 3 \text{PbS} = \text{Pb}_4 \text{S}_3 \text{Cl}_2$  aus, das bei weiterem Zuleiten des Gases aber in Sulfid übergeht; das Bleichlorosulfid wird durch siedendes Wasser in lösliches Chlorid und ungelöst bleibendes Sulfid zersetzt (Hünefeld, Reinsch).

Bleijodid, Plumbum jodatum (Jodblei),  $\text{PbJ}_2$ . Ein in der Pharm. Germ. aufgenommenes Präparat, das 1813 von Gay-Lussac dargestellt worden ist, 1831 arzneiliche Anwendung gefunden hat, jetzt nur selten noch als Medicament gebraucht wird, aber von Puscher zur Darstellung von Bronzen, Verzierungen, Goldtinten und im Zeugdruck anzuwenden empfohlen worden ist, entsteht beim Lösen von Blei in heisser Jodwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung ( $\text{Pb} + 2 \text{HJ} = \text{PbJ}_2 + \text{H}_2$ ) und scheidet sich beim Erkalten der Lösung aus (Deville); es bildet sich bei wechselseitiger Umsetzung von Bleisulfat und -phosphat mit Kaliumjodid, wenn dies in überschüssiger concentrirter Lösung auf jene einwirkt (G. Campani). Bei der geringen Löslichkeit des Bleijodids in Wasser ist es am einfachsten durch Zersetzung eines in Wasser löslichen Bleisalzes mit einem löslichen Metalljodid zu erhalten. Man wählt passend gleiche Theile Bleinitrat und Kaliumjodid, löst ersteres in der 20fachen, letzteres in der 8fachen Menge heissem Wasser und giesst die Lösungen zusammen; Bleijodid scheidet sich aus, Kaliumnitrat bleibt gelöst, ersteres wird nach vollständigem Erkalten der Mischung abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei sehr mässiger Wärme auf einem Ziegelstein ausgebreitet getrocknet:



Bei der Eigenschaft des Bleijodids, leicht mit Bleisalzen

unlösliche Verbindungen zu bilden, ist bei obiger Darstellung desselben ein Ueberschuss von Bleinitrat zu vermeiden, aber auch ein Ueberschuss von Kaliumjodid; zwar ist in verdünnter Kaliumjodidlösung das ausfallende Bleijodid unlöslich, bei der angegebenen Verdünnung der Lösungen veranlasst Kaliumjodid auch nicht wie in concentrirten die Bildung eines Kaliumbleijodids, dem vieles Wasser das Kaliumjodid entzieht, aber ein Ueberschuss desselben geht einfach verloren. Es ist auch nicht zu empfehlen statt des Bleinitrats Bleiacetat zu verwenden, weil das bei seiner Zersetzung entstehende Bleijodid mit dem dann sich bildenden Kaliumacetat eine nicht schwer lösliche Verbindung bildet, sich also in der Kaliumacetatlösung mehr löst als in der Kaliumnitratlösung. Wird aber statt des Kaliumjodids Eisenjodür angewendet, so ist Bleiacetat zu gebrauchen, denn das Bleijodid löst sich in dem entstehenden Eisenacetat nicht leicht. Man trägt 100 Th. zerriebenes Jod nach und nach in 200 cbcm Wasser zu 30 bis 40 Th. Eisenspänen, schüttelt so lange, bis das letzte Jod gelöst ist, filtrirt die gebildete Eisenjodürlösung, verdünnt sie auf etwa 600 cbcm mit Wasser und giesst sie in eine kalte, klare Lösung von 150 Th. Bleiacetat in 800 cbcm schwach essigsäurehaltigem Wasser, es scheidet sich Bleijodid aus, Eisenacetat ist gelöst, ersteres wird abfiltrirt, mit Wasser abgewaschen und in mässiger Wärme getrocknet:



Hier muss die Fällung aber kalt geschehen, da in heisser Lösung das Eisenacetat zersetzt würde unter Abscheidung von Hydroxydul, das dem Bleijodid beigemengt bliebe, und da eine gleiche Zersetzung des Eisenacetats nach einiger Zeit auch in kalter Lösung erfolgt, so muss das gefällte Bleijodid gleich nach seiner Fällung abfiltrirt werden.

Das Bleijodid ist bei kalter Fällung erhalten ein gelbes, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver, beim Erkalten heisser Lösungen langsam abgeschieden bildet es kleine biegsame, goldgelbe, hexagonale Blättchen; es hat 6.1 bis 6.384 spec. Gew., färbt sich beim Erwärmen schon unter 100° dunkler, bei weiterem Erhitzen rothgelb bis ziegelbraun, schmilzt bei Luftabschluss zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse mit weichen, grüngelben, goldglänzenden

Blättchen erstarrt, bei Luftzutritt aber schmilzt es unter Jodverlust und Sauerstoffaufnahme und wird basisches Bleijodid oder Bleioxyjodid. 1 Th. löst sich in 1235 Th. kaltem und 194 Th. siedendem Wasser (Denot), die Lösung ist farblos, reagirt neutral, aus der siedenden Lösung scheidet es sich beim Abkühlen theilweis blättrig krystallinisch aus; in Weingeist ist es sehr wenig löslich, Aether entzieht ihm Jod, es hinterbleibt ein blassgelbes Oxyjodid (Vogel), löslich ist es in concentrirter Kaliumjodidlösung, unlöslich in verdünnter, reichlich dagegen löslich in Ammoniumchloridlösung und Alkalithiosulfatlösung.

In dem Bestreben, basische Verbindungen zu bilden, gleicht das Jodid dem Chlorid. Aus seiner kalten wässrigen Lösung fallen neutrales und basisches Bleiacetat ein amorphes, grünlich gelbes Oxyjodid, das nach einiger Zeit sich in kleinen Prismen an den Gefäßwandungen ansetzt; durch anhaltendes Kochen der gesättigten wässrigen Jodidlösung mit geschlammtem Bleioxyd entsteht ein Oxyjodid,  $\text{PbJ}_2, 2\text{PbO} = \text{Pb}_3\text{O}_2\text{J}_2$  (Kühn), das auch von Liebe 1867 in einem aus der Wüste Atakama stammenden Mineral gefunden ist: aus einer siedenden wässrigen Jodidlösung fällt Ammoniak weisses, pulveriges Oxyjodid,  $\text{PbJ}_2, 3\text{PbO}, 2\text{H}_2\text{O}$ ; beim Zusammenschmelzen des Jodids mit Bleioxyd lassen sich je nach den genommenen Verhältnissen verschieden gefärbte Oxyjodide erhalten.

Verhältnissmässig leicht geht es mit andern Verbindungen neue Verbindungen ein: Es absorbiert Ammoniakgas, bildet damit eine weisse Verbindung,  $\text{PbJ}_2, 2\text{NH}_3$ ; mit Wasserstoffjodid verbunden scheidet es sich beim Erkalten seiner heissen Lösung in Jodwasserstoffsäure in weissen, seideglänzenden Krystallen,  $\text{PbJ}_2, 2\text{HJ}$ , aus; mit den Jodiden der Alkalimetalle und der Metalle alkalischer Erden bildet es Doppeljodide, die aber durch heisses Wasser zersetzt werden (Boullay); aus einer siedend heiss gesättigten Lösung des Jodids in wässriger Ammoniumchloridlösung (1 : 8) scheiden sich beim Erkalten neben Bleijodidblättchen auch gelbe Prismen von Bleijodidchlorid,  $\text{PbJ}_2, \text{PbCl}_2 = \text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{J}_2$  aus, ferner weisse seideglänzende Prismen von Bleijodid - Ammoniumchlorid,  $\text{PbJ}_2, 2\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}$ , die durch Wasser leicht in ihre Componenten zersetzt werden.

Leicht wird das Bleijodid auch zersetzt. Wird es in feuchtem Zustande dem Licht und der Luft dargeboten, so verwandelt es sich durch das Kohlendioxyd der letzteren allmähig unter Jodverlust in Carbonat; beim Erwärmen in Wasserstoffchloridgas wird es schon vor dem Schmelzen Bleichlorid (Hautefeuille); Wasserstoffsulfidgas fällt aus seiner Lösung in Wasser oder Salmiaklösung erst eine rothe Verbindung, später Bleisulfid aus. Zink reducirt aus heisser Bleijodidlösung das Blei, Zinkjodid bleibt gelöst, und wechselseitig zersetzt sich das Bleijodid mit Alkalihydroxyden, -carbonaten, -sulfiten, auch mit vielen Metall-



acetaten und -nitraten, wenn es mit deren Lösungen von bestimmter Concentration gekocht wird.

Zu erkennen ist Bleijodid an seinen physikalischen Eigenschaften, seinem Verhalten beim Erhitzen an der Luft, zu prüfen ist es auf Nitate und Acetate: Wird der mit heissem Wasser bereitete, erkaltete und filtrirte Auszug des Jodids mit Wasserstoffsulfid entbleit, filtrirt, etwas eingedampft und mit nicht wenig Schwefelsäure gemischt durch einen Tropfen Indigolösung blau gefärbt, so wird er bei Gegenwart von Nitraten beim Erwärmen entfärbt werden; derselbe entbleite und concentrirte Auszug wird bei Gegenwart von Acetaten nach genauem Neutralisiren mit Ammoniak durch einen Tropfen Eisenchlorid rothbraun gefärbt werden; auf Chloride: Das Bleijodid wird mit heisser reiner Sodalösung zersetzt, das Bleicarbonat abfiltrirt, das Filtrat genau mit Salpetersäure neutralisirt und die Natriumjodid, event. Natriumchlorid enthaltende Lösung auf Chlorid geprüft wie eine auf Kaliumchlorid zu prüfende Kaliumjodidlösung (S. 25); auf Bleioxyjodid: Bei seiner Anwesenheit löst sich das Jodid nicht klar in der sonst nöthigen Menge siedendem Wasser, es bleibt Bleioxyd ungelöst; auf Eisen: Es veranlasst rothe Färbung eines mit Salzsäure bereiteten und filtrirten Auszuges des Präparates nach Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure und Kaliumsulfocyanat sogleich oder nach dem Erwärmen.

Bleibromid (Bromblei),  $\text{Pb Br}_2$ . Wird in der Pharmacie und Medicin nicht gebraucht. Es bildet sich beim Einwirken von Bromwasserstoffsäure auf Bleioxyd oder Bleiweiss, scheidet sich aus einer heissen Mischung von Bleisalzlösung mit Kaliumbromid beim Erkalten krystallinisch aus. Glänzende, weisse, rhombische Prismen von 6.611 spec. Gew. bei  $17.5^\circ$  (Kremers), welche sich wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem, noch mehr in säurehaltigem Wasser lösen.

Das Bleibromid gleicht in seinem chemischen Verhalten dem Bleichlorid und Bleijodid, es schmilzt beim Erhitzen unter Luftabschluss zu einer rothen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine weisse, hornartige Masse bildet (Löwig), und hinterlässt nach dem Erhitzen bei Luftzutritt und Erkalten ein gelbes, perlglänzendes Bleioxybromid,  $\text{Pb Br}_2$ ,  $\text{Pb O}$ ,  $= \text{Pb}_2 \text{ O Br}_2$ , (Balard). Mit den Bromiden der Alkalimetalle bildet es Doppelbromide, welche wie die entsprechenden Bleidoppeljodide durch viel Wasser zersetzt werden und es verbindet sich auch mit mehreren neutralen Bleisalzen, z. B. dem Carbonat und Phosphat, wenn gleiche Moleküle des Bleibromids und solcher Salze mit Wasser gekocht werden.

Mit Sauerstoff ist Blei zu vier Oxyden verbunden bekannt, von denen eins direct, die übrigen fast nur nach vorhergehender Zersetzung in dieses eine, mit Säuren Salze bildet; zweien entsprechen Hydroxyde, von denen das eine als Base, das andere als Säure aufzufassen ist:

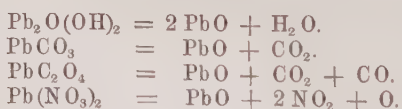
|                           |                |  |              |
|---------------------------|----------------|--|--------------|
| $\text{Pb}_2 \text{ O}$   | Bleisuboxyd    |  |              |
| $\text{Pb O}$             | Bleioxyd       | $\text{Pb}_2 \text{ O (OH)}_2$ und $\text{Pb}_3 \text{ O}_2 (\text{OH})_2$ | Bleihydroxyd |
| $\text{Pb}_2 \text{ O}_3$ | Bleisesquioxyd |  |              |
| $\text{Pb O}_2$           | Bleisuperoxyd. | $\text{Pb O (OH)}_2$   | Bleisäure.   |

Von diesen Sauerstoffverbindungen des Bleis findet fast nur das Oxyd pharmaceutische Verwendung, ausserdem noch eine andere, welche als Mennige bekannt ist, hinsichtlich ihres Sauerstoffgehaltes zwischen dem Oxyd und Superoxyd steht, aber nicht constant zusammengesetzt ist, ihre Zusammensetzung drücken annähernd die Formeln  $Pb_3O_4$  und  $Pb_4O_5$  aus.

Bleisuboxyd,  $Pb_2O$ ,  $= \begin{matrix} Pb \\ | \\ Pb \end{matrix} > O$ . Ist ein Bestandtheil des

auf schmelzendem Blei bei Luftzutritt entstehenden grauen Ueberzuges (Berzelius), entsteht beim Erhitzen von Bleioxalat bei Luftabschluss nicht über  $300^\circ$  unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ( $2 PbC_2O_4 = Pb_2O + CO + 3 CO_2$ ) (Dulong). Es ist ein schwarzes, mattes Pulver, das beim Erhitzen bei Luftabschluss in Metall und Oxyd, bei Luftzutritt unter Sauerstoffaufnahme in Oxyd übergeht und nach dem Befeuchten mit Wasser schon beim Liegen an der Luft unter Erwärmung Bleihydroxyd wird. Mit Säuren giebt es Bleioxydsalze unter Abscheidung von Blei.

Bleioxyd,  $PbO$ . Ist als Mineral krystallisirt zu Zomelahuacan in Veracruz gefunden, entsteht, wenn Blei an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt wird, wobei das Metall unter Sauerstoffaufnahme mit weissem Licht zu den sogenannten Bleiblumen, Flores plumbi, verbrennt, ferner wenn Luft über geschmolzenes Blei fortgeleitet, oder in dasselbe hineingeblasen wird. Es bildet sich beim Erhitzen von Bleihydroxyd neben Wasser, von Bleicarbonat (Bleiweiss) und Bleioxalat (über  $300^\circ$ ) neben Kohlendioxyd, resp. Kohlendioxyd und -oxyd, und beim Erhitzen von Bleinitrat unter Entwicklung von Stickstoffdioxydgas und Sauerstoffgas:



In Weissgluth zersetzt das Blei auch Wasserdampf und wird zu Bleioxyd (Regnault).

Zur Gewinnung eines reinen Bleioxyds wird Bleiweiss (basisches Bleicarbonat) in einem bis  $\frac{2}{3}$  damit angefüllten bedeckten hessischen Tiegel so lange einer Glühhitze kaum erreichenden Temperatur ausgesetzt, bis eine heraus genommene, mit Wasser auszuschüttelnde Probe sich ohne Gasentwicklung in Salpetersäure löst. Oder es wird zerriebenes Bleinitrat in kleinen Portionen in einen schwach rothglühenden hessischen Tiegel mit der Vorsicht eingetragen, dass stets erst dann eine neue Portion hineinkommt, wenn die letzte zersetzt ist; ist Alles eingetragen

und hat die Entwicklung von Stickstoffdioxydgas aufgehört, so wird der bedeckte Tiegel noch etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mässig geglühet, damit die Zersetzung des Nitrats vollständig ist.

Um die Bildung eines Bleisilicates aus dem entstehenden Bleioxyd und der Kieselerde des Tiegels beim Erhitzen zu verhüten, wird die Hitze nicht so gesteigert, dass das Oxyd schmilzt, bei dem letzten Verfahren auch der Tiegel vor dem Gebrauch mit einer dünnen Schicht von mit Wasser angeriebenem basischen Bleinitrat ausgestrichen und diese wieder getrocknet.

Reines Bleioxyd ist ein hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver von 9.36 spec. Gew. bei 3.9° (Joule und Playfair), das feuchtes rothes Lackmuspapier schwach bläuet, bei schwachem Erhitzen braunroth, beim Erkalten wieder gelb wird, beim Rothglühen schmilzt und dann beim Erkalten zu einer gelbröthlichen, schweren, undurchsichtigen Masse von schuppig-krystallinischem Gefüge erstarrt, bei Weissglühhitze aber flüchtig ist. Ein geschmolzenes und hinterher wieder fein gemahlenes und geschlammtes Bleioxyd ist die in der Pharm. germ. aufgenommene

Bleiglätte, Lithargyrum (Plumbum oxydatum). Da sie bei vielen metallurgischen Processen auftritt, so ist sie natürlich schon lange bekannt, die älteren Schriftsteller betrachteten sie nach ihrer verschiedenen Darstellung als eine verschiedene Substanz, verwechselten sie wohl mit Bleiglanz, Plinius nannte sie galena, plumbum ustum, scoria plumbi (Bleischlacke), Dioscorides μόλυβδος κεκαυμένος (gebranntes Blei), μόλυβδαινα (Bleiglätte) und λιθαργυρος (Silberglätte). Sie wird auf den Bleihütten aus Werkblei dargestellt, dient allein zu pharmaceutischen und technischen Zwecken und muss, da sie leicht aus feuchter Luft Wasser und Kohlendioxyd aufnimmt, von diesen vor dem Gebrauch durch mässiges Erhitzen befreit werden.

Sie wird bei der Abscheidung des Silbers, oder güldischen Silbers aus dem Werkblei durch den Treibprocess gewonnen (S. 391). Das Werkblei wird direct, oder jetzt meistens, nachdem es durchs Pattinsonniren mit Silber angereichert worden ist (S. 391), in einem Flammofen auf der etwas vertieften Sohle eines überwölbten Heerdes unter seitlichem Zutritt von Gebläseluft mittelst der darüber weg gehenden Flamme erhitzt, dabei das Blei und auch etwa in ihm enthaltenes Eisen, Kupfer und Antimon in Oxyd verwandelt, während das Silber nach Entfernung des Oxyds metallisch hinterbleibt. Das Bleioxyd kommt dabei zum Schmelzen, es wird geschmolzen an der Seite des Heerdes durch die sog. Glättgasse abgelassen und erstarrt dann zu einer schuppigen, glänzenden Masse, die, wenn sie gelblich

erscheint, Silberglätte (Argyritis), wenn sie röthlich aussieht, Goldglätte (Chrysis) heisst. Die rothe ist specifisch leichter als die gelbe, sie wird besonders bei langsamem, die gelbe bei raschem Abkühlen erhalten (Leblanc). Kommt aber bei diesem Treibprocess die Glätte überhaupt nicht zum Schmelzen, wird die bei schwachem Glühen auf dem schmelzenden Blei sich bildende Oxydschicht fleissig abgezogen, so erhält man ein gelbes Pulver, Massicot genannt, das früher als Malerfarbe sehr geschätzt wurde und als Neugelb, Königsgelb im Handel vorkam. Es unterscheidet sich von der Glätte nur durch den Aggregatzustand, es ist amorph, die Glätte krystallinisch.

Hauptsächlich wird die geschmolzene und erstarrte röthliche Glätte verbraucht, unter hölzernen Stampfen zerkleinert, durch Sieben von Bleikörnchen und gelber Glätte befreiet, dann gemahlen, geschlämmt und getrocknet. Da das zu ihrer Gewinnung angewandte Werkblei fast immer etwas Kupfer enthält, so wird sie nicht ganz frei von Kupferoxyd sein, dies kann ihr aber nach dem Präpariren durch Digestion mit Ammoniaklösung oder Ammoniumcarbonatlösung entzogen werden.

Die Bleiglätte des Handels ist ein feines, schweres, gelbes Pulver mit einem Stich ins Röthliche.

Auch krystallisirtes Bleioxyd ist bekannt. Krystallinisch ist es schon in der nach dem Schmelzen erstarrten Glätte, häufig krystallisirt der auf den Treibbeerden bleibende Theil der geschmolzenen Glätte bei recht langsamem Erkalten und erscheint dann in goldgelben, glänzenden, rhombischen Octaëdern. In gleicher Form krystallisirt bleibt es zurück, wenn man nach Becquerel 1 Th. Bleioxyd mit 4 bis 6 Th. Kaliumhydroxyd im Silbertiegel bei beginnender Glühhitze kurze Zeit schmilzt und darauf die erkaltete Schmelze mit Wasser auszieht; oder es scheidet sich ab, wenn man nach Houton-Labillardière eine heiss gesättigte Lösung von Bleioxyd in Natronlauge verschlossen längere Zeit sich selbst überlässt. Die Krystalle sind gelb bis roth, grünlichgrau, Yorke sah weisse Krystalle auf Bleiblech sich abscheiden, welches in Wasser stand.

Spurenweis ist Bleioxyd in kaltem, luftleeren Wasser, sowie in siedendem Wasser löslich, aus ersterer Lösung scheidet es sich bei Luftzutritt als basisches Carbonat aus, aus letzterer beim Erkalten als Hydroxyd, die Lösungen sind geschmacklos, reagiren schwach alkalisch. Mehr noch löst es sich unter erhöhtem Druck in Wasser, mehr als in Wasser in Glycerin, in wässrigen Lösungen von Zucker, Milhzucker, Gummi, besonders beim Digeriren im Wasserbade; zuweilen wirkt es dann auch zersetzend auf diese ein, z. B. beim Digeriren mit concentrirten Lösungen von Trauben- oder Milhzucker werden die Lösungen rothbraun gefärbt und riechen nach Caramel.

Bleioxyd wird beim Erhitzen auf Kohle zu Metall reducirt,



ebenso schon bei 100° durch Kohlenoxyd (Winkelblech), bei 310° durch Wasserstoff (W. Müller); beim Zusammenschmelzen mit mehreren Metallen wie Kalium, Natrium, Eisen, Zink und Kupfer wird es zu Blei reducirt und beim Zusammenschmelzen mit Metallsulfiden entstehen je nach der Natur und Menge derselben Sulfate, Schwefeldioxyd, Legirungen des Bleis mit dem Metall des Sulfids, oder es schmilzt das Oxyd des Metalls vom Metallsulfid mit Bleioxyd zusammen, es entsteht auch Bleisulfid neben Blei (Berthier). Beim Zusammenschmelzen mit Kieselerde entstehen Bleisilicate, Bleiglas, welches als Glasur für Thongefässe dient; auch mit den Alkalien und Erden und vielen Metalloxyden lässt es sich zu Gläsern zusammenschmelzen, weshalb es Thontiegel stark angreift. In Alkalihydroxydlösung löst es sich auf, bildet dabei mit ihnen Salze, in denen das Bleioxyd die Stelle der Säure spielt, mit den meisten Säuren bildet es direct unter Austritt von Wasser Salze.

Zu erkennen ist Bleioxyd ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an seiner leichten Reduction zu Blei beim Erhitzen auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme, das Blei ist in seiner salpetersauren Lösung nachzuweisen, wie S. 395 angegeben ist. Zu prüfen ist die Bleiglätte auf metallisches Blei: Es bleibt bei kurzem Kochen der Glätte mit mässig verdünnter Essigsäure, sowie beim Digeriren mit wässriger Bleiacetatlösung ungelöst; auf Carbonat: Es macht sich durch Kohlendioxydgasentwicklung beim Lösen der Glätte in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure bemerkbar; auf Mennige: Sie bedingt eine röthere Farbe der Glätte, veranlasst, dass sie sich in verdünnter wässriger Salpetersäure (1 : 6) unter Zurücklassung von braunem Bleisuperoxyd löst, und selbst als rothes Pulver beim Digeriren der Glätte mit wässriger Bleiacetatlösung ungelöst bleibt; auf Eisen- und Kupferoxyd: Wird die salpetersaure Lösung der Glätte mit Natriumsulfat vermischet und das dadurch gefällte Bleisulfat abfiltrirt, so darf das Filtrat durch Kaliumsulfocyanat nicht roth (Eisenoxyd), durch überschüssiges Ammoniak nicht blau gefärbt werden (Kupferoxyd), bei Anwesenheit beider giebt das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak rothbraunes Eisenhydroxyd und die von diesem abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Kaliumferrocyanür bräunliche Flocken von Kupferferrocyanür; Kupferoxyd wird sich auch durch blaue Färbung eines mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonatlösung gemachten Auszuges der Glätte verrathen; auf Antimonoxyd: Es bleibt beim Uebergiessen der Glätte mit Salpetersäure ungelöst und giebt beim Erhitzen auf Kohle in der Löthrohrflamme einen weissen Beschlag; auf Kieselerde: Auch sie bleibt hierbei ungelöst, giebt aber beim Erhitzen auf Kohle keinen Beschlag, oder sie löst sich mit dem Bleioxyd in Salpetersäure, bleibt aber beim Verdampfen der Lösung zur Trockne und Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser ungelöst zurück; auf Ziegelmehl: Es bleibt beim Lösen der Glätte in Salpetersäure ungelöst.

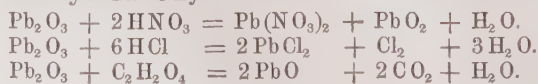
Bleiglätte findet Verwendung in der Technik, dient zur Glasfabrikation, zur Darstellung von Glasflüssen, Glasuren für Töpferwaaren, von Mennige, Bleiacetat, Bleiweiss und anderen

Bleisalzen, zum Kochen von Oelfirniss, zu Kitten, in der Pharmacie zur Bereitung von Bleipflaster, Bleiessig (s. diese).

Bleihydroxyd (Bleioxydhydrat),  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ . Es entsteht beim Einwirken von kohlenstofffreier Luft und Wasser auf Blei (Bonsdorf); ersteres scheidet sich als weisser Niederschlag aus Bleiacetatlösung auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak aus ( $2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ), ebenso bei Verwendung von Kalilauge (Schaffner), letzteres in glänzenden, stark lichtbrechenden Octaëdern, wenn eine Mischung von 10 Vol. einer bei 16° gesättigten Lösung von  $\frac{1}{3}$  basischem Bleiacetat mit 5 Vol. ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser, und 2 Vol. Ammoniaklösung mit 3 Vol. Wasser in einem gut verschlossenen Glase bei 20 bis 25° steht (Payen). Auch das gefällte Hydroxyd ist ein krystallinisches Pulver, beide bläuen geröthetes feuchtes Lackmuspapier, sind spurenweis in reinem Wasser löslich, beginnen erst auf 130° erhitzt Wasser abzugeben, werden bei 145° in gelbes Bleioxyd verwandelt (Payen). Es giebt direct mit Säuren Bleisalze, löst sich in Alkalilösungen.

Bleisesquioxid,  $\text{Pb}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Pb} - \text{O}}{\text{Pb} - \text{O}} > \text{O}$ . Ist 1838 von

Winckelblech dargestellt, fällt beim Mischen einer kalten Lösung von Bleioxyd in Natronlauge mit nicht überschüssiger Natriumhypochloritlösung als amorphes, rothgelbes Pulver nieder ( $2\text{Pb}(\text{ONa})_2 + \text{NaClO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{NaCl} + 4\text{NaOH}$ ), ebenfalls nach Jacquelin beim Mischen einer Lösung von Mennige in Essigsäure mit sehr verdünnter Ammoniaklösung. Nach Debray ist das bei der Einwirkung von Hypochlorit auf alkalische Bleilösung ausscheidende braune Oxyd kein Sesquioxid, sondern ein variables Gemenge von Bleioxyd und -superoxyd; er gewinnt es durch Erhitzen von Bleisuperoxyd auf 350°, bis die zuerst rasche Entwicklung von Sauerstoff aufgehört hat, ferner beim Einwirken von Luft oder Sauerstoff auf Bleioxyd oder Bleicarbonat, welche nur auf 350° erhitzt sind; es bleibt als grünlichbraunes Pulver zurück. Es zerlegt sich beim Glühen in Bleioxyd und Sauerstoff ( $\text{Pb}_2\text{O}_3 = 2\text{PbO} + \text{O}$ ), beim Uebergiessen mit Oxysäuren, z. B. mit Salpetersäure, in Oxyd und Superoxyd, von denen ersteres ein Bleisalz bildet; es giebt beim Erhitzen mit Salzsäure Bleichlorid unter Chlorentwicklung und wird beim Erhitzen mit Oxalsäurelösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd zu Oxyd reducirt:

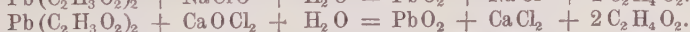
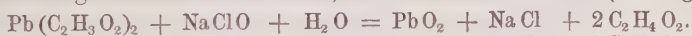


Nach diesem Verhalten gegen Säuren kann das Bleisquioxid als bleisaures Blei, Bleiplumbat, angesehen werden (s. unten).

Bleisuperoxyd (Bleidioxyd),  $\text{PbO}_2 = \text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Pb}$ . Es wird

in der Pharmacie nicht verwendet, dient aber häufig zur Oxydation organischer und unorganischer Verbindungen, da es die Hälfte seines Sauerstoffs leicht abgibt. Ist als seltenes Mineral von Leadhills in Schottland unter dem Namen Schwerbleierz oder Plattnerit bekannt, das bei 9.43 spec. Gew. in eisen-schwarzen, metallisch-demantglänzenden, hexagonalen Prismen krystallisirt. Es wurde von Kurella und Scheele beobachtet, dass Mennige beim Uebergiessen mit Chlorwasser sich braun färbt, Pristley fand dasselbe beim Uebergiessen derselben mit Salpetersäure (s. unten), das entstandene braune Oxyd wurde später von Vauquelin und Proust untersucht, als Superoxyd erkannt.

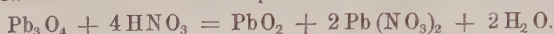
Ausser beim Einwirken von Chlor oder Salpetersäure auf Mennige bildet sich Bleisuperoxyd beim Einwirken von Chlor auf eine wässrige Bleisalzlösung, welche mit Natriumcarbonat versetzt ist (s. unten) [Wöhler]; beim Erhitzen von Bleisalz-lösungen mit Alkalihypochloritlösung, wobei das niederfallende Superoxyd durch kochende verdünnte Salpetersäure von etwas Bleichlorid befreit werden muss (Winkelblech), oder beim Mischen einer siedend heissen Bleiacetatlösung mit einer nicht ganz zu ihrer Zersetzung hinreichenden Menge Chlorkalklösung, wobei das niederfallende Superoxyd so oft mit frischer Chlorkalklösung erhitzt werden muss, bis es dunkelbraun ist (Böttger):



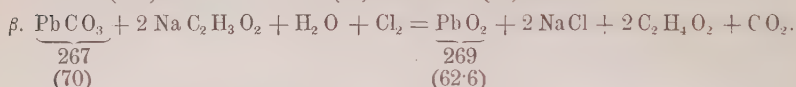
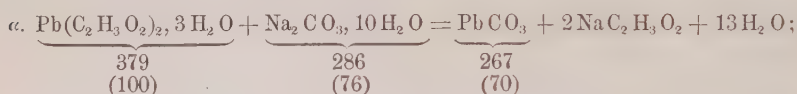
Es bleibt ferner zurück, wenn 4 Th. Bleioxyd mit 1 Th. Kaliumchlorat und 8 Th. Kaliumnitrat zusammengeschmolzen und die gleichmässig schwarz aussehende Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen wird (Liebig und Wöhler); es bildet sich beim Einwirken von Wasserstoffsuperoxyd, oder ozonhaltigem Terpentinöl auf basisches Bleiacetat (Schönbein), oder auf Bleioxyd (Kuhlmann). Bei der elektrolytischen Zersetzung von Bleisalz-lösungen scheidet es sich schuppig krystallinisch am +Pol ab (Becquerel), auch dann, wenn bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser ein Bleiblech als +Pol einer Bunsen'schen Batterie benutzt wird (Wöhler).

Am einfachsten ist Bleisuperoxyd aus Mennige zu erhalten. Es werden 300 g derselben in einer Porzellanschale mit etwa 0.5 l Wasser angerieben, dazu unter Erhitzen und Umrühren

nach und nach 600 g Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. gesetzt. Das Gemisch wird nach einiger Zeit noch mit 1·5 l Wasser verdünnt, das sich bald absetzende Superoxyd abfiltrirt, mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Die von ihm abfiltrirte Lösung scheidet beim Verdampfen Bleinitrat aus:



Sehr rein stellt man es aus alkalischer Bleisalzlösung dar. Es werden 100 g Bleiacetat in 250 cbcm Wasser, 80 g krytallisirtes Natriumcarbonat ebenfalls in 250 cbcm Wasser gelöst, beide Lösungen in einem Glaskolben gemischt; in das entstandene breiförmige Gemisch wird so lange Chlorgas geleitet, bis alles gefällte weisse Bleicarbonat in dunkelbraunes Bleisuperoxyd verwandelt ist. Dies wird abfiltrirt, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und getrocknet (Wöhler):



Bleisuperoxyd ist ein dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver von 8·93 (Karsten), 9·19 (Boullay) spec. Gew., wenn elektrolytisch dargestellt erscheint es in kleinen braunen, hexagonalen Tafeln, ist in Wasser, Weingeist, Essigsäure und Salpetersäure unlöslich. Es giebt leicht einen Theil seines Sauerstoffs ab, wirkt in Folge dessen auf viele Körper kräftig oxydierend. Schon beim Stehen im Licht giebt es Mennige und Sauerstoff, beim Glühen wird es unter Sauerstoffverlust Oxyd. Durch Wasserstoff wird es schon bei 155° zu Oxyd reducirt, beim Zusammenreiben mit  $\frac{1}{6}$  seines Gewichts Schwefel entzündet sich dieser, es entweicht Schwefeldioxyd und Bleisulfid hinterbleibt; mit unterphosphoriger Säure bildet es Bleiphosphat, mit Stickstofftetroxyd Bleinitrat, in einem Strom von Schwefeldioxyd unter Erglühen Bleisulfat; mit seinem gleichen Gewicht Oxalsäure zusammengerieben oxydirt es diese zu Kohlendioxyd und Wasser, Bleicarbonat hinterbleibt, mit  $\frac{1}{8}$  seines Gewichts Zucker zusammengerieben entzündet sich das Gemenge. Mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure zusammen oxydirt es das Mangan in Manganoxydulsalzen zu Superoxyd, dieses weiter zu Uebermangansäure; beim Erhitzen mit Salzsäure wird es unter Chlorentwicklung in Bleichlorid verwandelt.

Es zersetzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd, bildet Wasser, Bleioxyd und Sauerstoff ( $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{PbO} + \text{O}_2$ ),



giebt mit Ozon und stark ozonisirtem Terpentinöl ebenfalls Bleioxyd und gewöhnlichen Sauerstoff ( $\text{PbO}_2 + \text{O}_3 = \text{PbO} + 2\text{O}_2$ ), und scheidet aus Kaliumjodidlösung Jod aus ( $\text{PbO}_2 + 2\text{KJ} = \text{Pb(OK)}_2 + \text{J}_2$ ) [Schönbein].

Mit einigen Säuren verbindet sich das Bleisuperoxyd als Base zu Salzen, es giebt z. B. mit mässig concentrirter Phosphorsäure eine oxydirend wirkende Lösung, welche erst beim Sieden Sauerstoff abgiebt. Starken Basen gegenüber aber verhält es sich wie ein Säureanhydrid; wird es nach Fremy z. B. mit sehr concentrirter Kalilauge gekocht, oder mit Kaliumhydroxyd in einem Silbertiegel zusammengeschmolzen und die Lösung der grünen Schmelze im Vacuum verdampft, so krystallisirt daraus Kaliumplumbat,  $\text{K}_2\text{PbO}_3, 3\text{H}_2\text{O} = (\text{OK})_2\text{PbO}, 3\text{H}_2\text{O}$ , das Kaliumsalz der

Bleisäure,  $\text{H}_2\text{PbO}_3 = (\text{OH})_2\text{PbO}$ , welche als blauschwarze, glänzende Masse erhalten wird, wenn eine wenig natronhaltige Bleiacetatlösung durch den galvanischen Strom mit Anwendung eines aus Platinblech gefertigten +Pols zerlegt wird. Andere Salze dieser Bleisäure lassen sich durch Mischen ihrer Kaliumsalzlösung mit in Kali unlöslichen Oxyden gewinnen, zu beachten ist nur, dass das Kaliumsalz durch viel Wasser in seine Componenten zersetzt wird; auch das Bleisessquioxyd lässt sich als Bleiplumbat auffassen,  $\text{Pb}_2\text{O}_3 = \text{O}_2\text{Pb.PbO}$  (S. 413).

Zu prüfen ist das Bleisuperoxyd auf in Wasser lösliche Bleisalze, Natriumchlorid: Ein mit Wasser bereiteter Auszug desselben darf durch Wasserstoffsulfid nicht gefällt oder gebräunt werden, beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

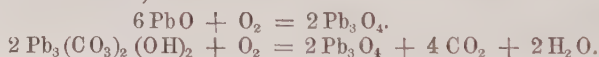
In der Chemie findet Bleisuperoxyd vielfach Verwendung als Oxydationsmittel; bei der Elementaranalyse organischer schwefelhaltiger Substanzen dient es zur Entfernung von Schwefeldioxyd, welches sich aus ihnen beim Verbrennen neben Kohlendioxyd bildet; in der Technik wird es namentlich zur Zündwaarenfabrikation benutzt, hier ein Gemenge von Bleisuperoxyd und Bleinitrat unter dem Namen „oxydirte Mennige“ verwendet, das durch Verdampfen von Mennige mit Salpetersäure zur Trockne entsteht.

Mennige, Minium (Roths Bleioxyd). Diese in der Pharm. germ. aufgenommene Sauerstoffverbindung des Bleis, welche im Alterthum ihrer rothen Farbe wegen oft mit Zinnober verwechselt worden ist, war schon Plinius bekannt, er kannte ebenso wie Dioscorides ihre Bereitung durch Erhitzen von Bleiweiss. Sie kommt selten als Mineral vor, derb, eingesprengt und angeflogen auf Bleierzlagerstätten bei Schlangenberg in

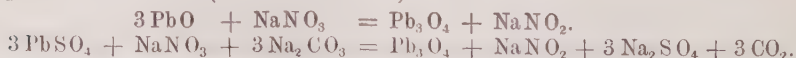
Sibirien, Weilmünster und Hornhausen in Nassau, wird fabrikmässig in grosser Menge in Deutschland, England dargestellt und wurde schon im 14. Jahrhundert von Italien ausgeführt.

Ihre Zusammensetzung ist nicht constant, durchschnittlich giebt sie beim Glühen unter Hinterlassung von Bleioxyd 2·4 Proc. ihres Gewichts Sauerstoff ab und hinterlässt bei der Behandlung mit Salpetersäure 25 Proc. ihres Gewichts Bleisuperoxyd (S. 413). Demnach entspricht ihre Zusammensetzung annähernd der Formel  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (Berzelius, Dumas u. a.), weniger der Formel  $\text{Pb}_4\text{O}_5$  (Houton-Labillardière), und wenn sie dennoch der letzteren sich oft nähert, so kommt das nicht selten daher, dass sie bleioxydhaltig ist. Entsprechend der ersten Formel dürfte man die Mennige nach Fremy als ein basisches Bleiplumbat auffassen,  $\text{Pb}_3\text{O}_4 = (\text{O}_2\text{Pb})\text{PbO}$ ,  $\text{PbO} = \text{Pb}_2\text{PbO}_3\cdot\text{O}$ ; dass sie nicht ein Gemenge von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd ist geht schon aus ihrer Farbe hervor, auch daraus, dass sie sich ganz in Essigsäure löst, in der wohl Bleioxyd, aber nicht Bleisuperoxyd löslich ist.

Mennige entsteht bei längerem Erhitzen von gelbem. nicht geschmolzenem Bleioxyd (Massicot) oder Bleiweiss (basisches Bleicarbonat) bis nicht ganz zur Rothgluth (etwa bis  $450^\circ$ , Jacquelin) bei geregelter Luftzutritt, wobei Bleioxyd, auch das aus Bleiweiss unter Austritt von Kohlendioxyd und Wasser entstehende, etwa 2 Proc. seines Gewichts Sauerstoff aufnimmt, zugleich aber eine Aenderung seines molecularen Zustandes erfährt (G. Mercier):



Aber nur gelbes amorphes Oxyd, Massicot, ist fähig unter diesen Verhältnissen in Mennige überzugehen, geschmolzen gewesene Glätte nicht. Das Oxyd kann durch Erhitzen von Blei in Flammöfen unter Luftzutritt dargestellt werden, seine Oxydation kann auch ohne Luftzutritt durch Salpeter bei dunkler Rothgluth erreicht werden, das Oxyd braucht sogar nicht einmal selbst dargestellt zu werden, es genügt starkes Glühen von Bleisalzen mit beständigeren Säuren, z. B. von Bleisulfat, mit Salpeter und Soda (C. L. Burton):



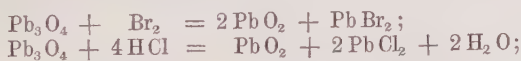
Es entsteht ausserdem Mennige aus Bleisuperoxyd unter Sauerstoffabgabe, wenn es auf  $440^\circ$  erhitzt wird (Debray), wenn man es nach Liebig's und Wöhler's Methode darstellt (S. 413), die Schmelze aber vor dem Ausziehen mit Wasser so lange dunkler Rothgluth aussetzt, bis sie sich nicht mehr

aufbläht, ferner aus Kaliumplumbat (S. 415), wenn man seine Lösung mit einer solchen von Bleioxyd in Kalilauge mischt, den entstehenden gelben Niederschlag abfiltrirt, wäscht, trocknet und erhitzt (Fremy).

Zur Fabrikation einer feurigrothen Mennige ist reines Blei, Massicot oder Bleiweiss zu verwenden. Das Massicot wird fein gemahlen, geschlämmt und getrocknet auf dem flachen Heerde eines Flammofens, besser im Muffelofen, bei einem erfahrungsmässig passenden Luftzutritt 15 bis 20 Stunden auf einer Temperatur erhalten, bei der die Kanten des Muffelbodens eben beginnen roth zu erscheinen; dann lässt man das roth gewordene Oxyd bei Luftabschluss erkalten und siebt es durch (G. Mercier). In Venedig sind hierzu Oefen mit zwei Etagen in continuirlichem Betrieb, in denen im oberen Theil Massicot aus Blei dargestellt wird, das im unteren Theil weiter oxydirt wird.

Nach einem J. W. Johnson 1863 für England patentirten Verfahren wird eine Mischung von 200 Th. Bleisulfat, das häufig als Nebenproduct in Färbereien gewonnen wird, mit 70 Th. calcinirter Soda und 15 Th. Chilisalpeter einer hohen Temperatur ausgesetzt, hinterher mit Wasser ausgewaschen, die ungelöst bleibende Mennige, etwa 150 Th., gemahlen, geschlämmt und getrocknet (S. 416).

Mennige ist ein orange- bis scharlachrothes, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver von 8·6 bis 9·08 spec. Gew. (Karsten, Herapath), wird beim Erhitzen erst violett, dann schwarz, beim Erkalten wieder roth, verliert bei starkem Glühen aber Sauerstoff und hinterlässt geschmolzenes gelbes Bleioxyd (Glätte). Wird sie mit erwärmter Salpetersäure oder verdünnter Essigsäure übergossen, so lösen sich Bleisalze dieser Säuren und es bleibt Bleisuperoxyd ungelöst (S. 413); wird sie mit wässrigen Lösungen von Chlor, Brom, oder mit geringen Mengen ihrer Wasserstoffsäuren übergossen, so hinterbleibt auch Bleisuperoxyd, gemengt mit Bleichlorid resp. -bromid:



wird sie aber mit einer grösseren Menge Salzsäure erwärmt, so entweicht Chlor und es entsteht nur Bleichlorid:



In warmer concentrirter Essigsäure löst sie sich dagegen ganz und unzersetzt, ebenso in Salpetersäure, der reducirend wirkende, also oxydirbare Stoffe, wie Oxalsäure, Zucker u. a. zugesetzt waren; diese werden durch einen Theil des Sauerstoffs der Mennige oxydirt, das entstandene Bleioxyd löst sich als Nitrat. Aus der farblosen Lösung in Essigsäure, die sich mit Weingeist und Aether mischen lässt, scheidet sich bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser, Bleisuperoxyd, auf Zusatz von Alkalihydroxyd aber Bleisesqui-

oxyd aus. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Sauerstoffentwicklung und bildet damit Bleisulfat ( $2 \text{Pb}_3 \text{O}_4 + 6 \text{H}_2 \text{SO}_4 = 6 \text{PbSO}_4 + 6 \text{H}_2 \text{O} + \text{O}_2$ ); durch reducirend wirkende Substanzen, wie Schwefeldioxyd, Zinnchlorür, Zucker wird ihr Sauerstoff entzogen, sie wird Bleioxyd, Wasserstoff reducirt daraus schon bei 310 bis 315° Metall. Bei anhaltendem Kochen der Mennige mit Kalilauge, der Milchezucker oder Traubenzucker zugesetzt ist, löst sie sich unter Caramelgeruch mit rother Farbe, bei Zusatz von Rohrzucker bleibt die Lösung farblos und geruchlos.

Zu prüfen ist die Mennige des Handels auf Verunreinigungen, welche aus dem zu ihrer Darstellung angewandten Material, dem Blei oder Bleioxyd hineingekommen sein können, auch zuweilen zugemischt worden sind. Reine Mennige muss feurigroth aussehen, sich vollständig in oxalsäurehaltiger Salpetersäure lösen (5 Th. Mennige in einer Mischung von 1 Th. krystallisirter Oxalsäure, 50 Th. 30procentiger Salpetersäure und 50 Th. Wasser). beigemischtes Ziegelmehl würde ungelöst bleiben; zu prüfen ist dann die Lösung auf Kupfer und Eisen, welche nach der Pharm. germ. nur spurenweis in der Mennige zulässig sind, wie die salpetersaure Lösung des Bleioxyds (S. 411).

Anwendung findet Mennige in der Pharmacie zur Bereitung eines Pflasters, *Emplastrum fuscum* (s. Bleipflaster), mit Leinöl oder Firniss angerieben giebt sie eine Anstrichfarbe, auch Kitte; sie wird zur Glasfabrikation angewandt, muss dazu aber ganz besonders rein sein, dient auch zum Färben von Oblaten, in der Feuerwerkerei.

Oxysalze des Bleis. Die in Wasser löslichen entstehen beim Lösen von Blei oder Bleioxyd in Säuren, auch beim Behandeln der übrigen Bleisauerstoffverbindungen mit Säuren, schmecken zusammenziehend, metallisch, süsslich, ihre Lösungen röthen Lackmus; die in Wasser unlöslichen scheiden sich beim Mischen einer Bleisalzlösung mit der entsprechenden Säure oder einem Alkalisalz der betreffenden Säure aus. Alle Bleisalze sind farblos, wenn ihre Säure nicht gefärbt ist, haben ein hohes specifisches Gewicht, sind giftig, werden leicht beim Zusammenschmelzen mit Soda auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme zu Metall reducirt. Von den Bleisalzen unorganischer Säuren bieten nur wenige pharmaceutisches Interesse.

Bleisulfat (Schwefelsaures Blei),  $\text{PbSO}_4$ , =  $\text{O}_2 \text{Pb} \cdot \text{SO}_2$ . Es wird bei der Nachweisung und quantitativen Bestimmung des Bleis dargestellt, fällt oft in grossen Mengen als Nebenproduct in Zeugfärbereien und Kattundruckereien ab, in denen Aluminiumacetat gebraucht, und dies durch Zersetzung von Alaun oder Aluminiumsulfat mit Bleiacetat gewonnen wird. In der Natur kommt es als Mineral Bleivitriol oder Anglesit



genannt in farblosen, weissen, auch grauen bis braunen, durchsichtigen oder durchscheinenden, rhombischen Krystallen von 6·12 bis 6·35 spec. Gew. vor, welche mit Schwerspath und Cölestin isomorph sind; es ist aber auch in monoklinen Krystallen auf Sardinien gefunden, Sardinian genannt. Der Bleivitriol verknistert beim Erhitzen im Glasröhrchen, schmilzt in der Löthrohrflamme unzersetzt zu einer klaren Perle, die beim Erkalten milchweiss erstarrt. Er ist leicht in Kalilauge, schwer in Säuren löslich, Salzsäure verwandelt ihn theilweis in Bleichlorid.

Bleisulfat bildet sich langsam beim Einwirken von concentrirter heisser Schwefelsäure, oder bei gemeinschaftlichem Einwirken von verdünnter Schwefelsäure und Luft auf Blei, beim Digeriren von Bleioxyd mit Schwefelsäure ( $\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), schnell entsteht es beim Zusammentreffen von Schwefeldioxyd mit Bleisuperoxyd ( $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_4$ ), sowie beim Zersetzen von Bleisalzen mit Schwefelsäure oder Sulfaten. Am einfachsten wird es durch Vermischen einer Lösung von 20 Th. krystallisirtem Bleiacetat in 100 Th. Wasser mit 36 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) als weisser Niederschlag erhalten ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ); dieser wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es lässt sich auch krystallisirt erhalten: Wenn man Kaliumsulfat und Bleichlorid zusammenschmilzt und die Schmelze nach dem Erkalten mit heissem Wasser auszieht, so hinterbleibt es als krystallinisches Pulver, oder lässt man an einem Platindraht einige Gramme geschmolzenes Bleichlorid in die obere Schicht einer wässrigen Kaliumsulfatlösung eingetaucht einige Zeit stehen, so bilden sich die Krystalle langsam (Manross).

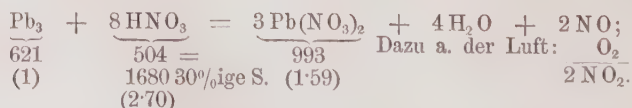
Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver von 6·2 bis 6·3 spec. Gew., in dem mikroskopisch kleine rhombische Krystalle zu erkennen sind. Beim Erhitzen verhält es sich wie Bleivitriol; es löst sich in 22816 Th. Wasser von 11°, in 36504 Th. verdünnter Schwefelsäure (Fresenius), ist in concentrirter Schwefelsäure bis zu 6 Proc. löslich, unlöslich in Weingeist, löslich in Kalilauge, auch in Lösungen vieler Ammoniumsalze, namentlich des Ammoniumacetats und -tartrats. In concentrirter Salpetersäure ist es besonders beim Erwärmen etwas löslich, was bei der quantitativen Bestimmung des Bleis als Sulfat wohl zu beachten ist (S. 397); in kalter Salzsäure ist es unlöslich, in heisser verwandelt es sich in Bleichlorid und dies löst sich ganz oder theilweis; beim Sieden mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine Lösung, aus der sich beim Erkalten erst ein Theil des ge-

lösten Sulfats unverändert krystallinisch ausscheidet, aus der davon getrennten Mutterlauge aber krystallisirt bei langsamem Hinzutreten von Feuchtigkeit Bleihydrosulfat,  $\text{PbH}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , das dem Bariumhydrosulfat (S. 205) gleicht (C. Schultz). Beim Digeriren mit Ammoniaklösung dagegen wird dem Bleisulfat die Säure theilweis entzogen, es entsteht basisches Bleisulfat,  $\text{Pb}_2\text{SO}_4\cdot\text{O}$ , (Kühn), das auch beim Mischen einer heissen Lösung von überschüssigem Natriumsulfat mit einer Lösung von basischem Bleiformiat als weisses, aus mikroskopisch kleinen wasserhellen Nadeln, oft auch aus gezähnten Blättchen bestehendes Pulver ausscheidet (Barfoed).

Das in Zeugfärbereien und Kattundruckereien abfallende oder sonst gewonnene Bleisulfat wird meistens wieder zu Blei reducirt, im reinen Zustande aber dient es zur Fabrikation von Mennige, als Zusatz zum Bleiweiss, wozu es sich freilich wegen geringen Deckvermögens wenig eignet, zur Darstellung von reinem Bleioxyd für Glasuren und Glas.

Bleinitrat (Salpetersaures Blei),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{O}_2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ . Es heisst in Libavius' Alchymie (1595) calx plumbi dulcis, bildet sich langsam beim Erwärmen von Blei mit Salpetersäure, die so viel Wasser enthält, dass sich das unter Entwicklung von Stickoxydgas bildende Nitrat darin lösen kann, ferner beim Lösen von Bleioxyd, -hydroxyd und -carbonat in Salpetersäure unter gleichzeitiger Bildung von Wasser resp. Kohlendioxyd, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Bleisesquioxyd und Mennige unter Hinterlassung von Bleisuperoxyd (s. oben), bei dessen Darstellung es also als Nebenproduct gewonnen wird.

Zur directen Darstellung bringt man 1 Th. zerkleinertes Blei in einen Glaskolben mit einem Gemisch von 3 Th. 30procentiger Salpetersäure und 3 Th. Wasser zusammen, erwärmt mässig, filtrirt die Lösung heiss und erhält bei ihrem Abkühlen das Salz in Krystallen; die davon abgegossene Mutterlauge giebt beim Eindampfen mehr davon, sämmtliches Salz wird nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Wasser in gelinder Wärme getrocknet:



In Fabriken wird der sog. Bleisalpeter durch Auflösen von Bleiglätte in bleiernen Kesseln oder steinernen Cysternen in Salpetersäure von 1.35 spec. Gew. unter Zuleiten von Wasserdampf gewonnen. Die Lösung, welche etwa 1.6 spec. Gew. besitzt, wird nach dem Klären in steinguternen Gefässen zur Krystallisation hingestellt, nach dem Erkalten das auskrystallisirte Salz

mit Holzspateln herausgenommen und die Mutterlauge noch weiter zur Krystallisation verdampft. In der zuletzt bleibenden Mutterlauge sammelt sich gewöhnlich etwas Kupfernitrat an, weil die angewandte Bleiglätte meistens kupferhaltig ist, die daraus noch erhaltenen Bleinitratkrystalle müssen daher durch sehr sorgfältiges Waschen mit Wasser von Kupfer befreit werden.

Das Bleinitrat erscheint wenn beim Erkalten heisser Lösung krystallisirt in milchweissen, wenn bei freiwilligem Verdunsten kalter Lösungen ausgeschieden, in durchsichtigen, luftbeständigen Octaëdern mit Würfel- und Dodecaëderflächen; es hat 4.47 spec. Gew. bei 3.9° (Joule und Playfair), schmeckt zusammenziehend süsslich, verknistert beim Erhitzen im Glaskolben, schmilzt weiterhin unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoffgas, während Bleioxyd hinterbleibt (I. 457). Es verliert im Luftstrom über 200° erhitzt saure Dämpfe, verpufft schwach, wenn es auf glühende Kohlen geworfen, oder auch nur mit Schwefel zusammengerieben wird. In Wasser ist es unter Temperaturerniedrigung löslich, in starkem Weingeist und concentrirter Salpetersäure nicht, es wird durch letztere aus seiner wässrigen Lösung gefällt. 100 Th. Wasser lösen vom Salz nach **Kremers**

| bei 0° | 10°  | 25°  | 45° | 65° | 85°   | 100°      |
|--------|------|------|-----|-----|-------|-----------|
| 38.7   | 48.3 | 60.6 | 80  | 100 | 120.4 | 138.9 Th. |

Aus einer bei 60 bis 70° gesättigten Lösung krystallisirt bei 0° bis 10° neben wasserfreiem Nitrat ein davon schlecht zu trennendes wasserhaltiges in rhombischen Tafeln aus, welches dem wasserhaltigen Strontiumnitrat entsprechend zusammengesetzt ist,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Es existiren mehrere basische Bleinitrate: Nach dem Kochen gleicher Theile Bleinitrat und Bleioxyd mit Wasser krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten ein Salz,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)(\text{OH})$ , in weissen Körnern und perlgänzenden Blättern und Nadeln (Berzelius); wird eine wässrige Bleinitratlösung mit wenig überschüssigem Ammoniak versetzt in einem verschlossenen Glase digerirt und darauf soviel Bleinitrat wieder zugesetzt, bis das freie Ammoniak fast ganz verschwunden ist, so scheidet ein weisses, pulvriges Salz aus, das aus siedendem Wasser umkrystallisirt in kleinen Prismen erhalten wird,  $\text{Pb}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \text{O}$  (Berzelius, Löwe); überschüssiges Ammoniak fällt ein anderes weisses, pulvriges basisches Salz aus Bleinitratlösung, das nach dem Abfiltriren und 12stündigem Digeriren mit Ammoniak entsprechend der Formel  $\text{Pb}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})\text{O}_2$  zusammengesetzt ist (Berzelius).

Durch Erhitzen einer Lösung von Bleinitrat mit Bleiblech kann es ganz in Nitrit verwandelt werden, allein die vollständige Reduction hängt von der Menge des einwirkenden Bleis, der Höhe der Temperatur und der Dauer des Erhitzens ab, es entstehen auch verschiedene basische Doppelsalze des Nitrats und Nitrits; werden z. B. gleiche Moleküle Blei und Nitrat einige Stunden mit Wasser von 70 bis 75° digerirt, so scheidet die sich gelb färbende Lösung beim Erkalten basisches Bleinitratnitrit in glänzenden gelben Blättern aus  $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{NO}_2)(\text{OH})_2$ , das schon von Proust erhalten und von ihm für salpetersaures Bleisuboxyd angesehen wurde (Berzelius).

Zu prüfen ist Bleinitrat auf Kupfer und Eisen wie die salpetersaure Lösung des Bleioxyds, ferner auf Chlorid: Es würde beim Lösen des Salzes in kaltem Wasser Bleichlorid fast ganz ungelöst bleiben, bei seiner Gegenwart aus der heissen wässrigen Lösung des Salzes durch Silbernitrat weisses Silberchlorid gefällt werden; auf Nitrats des Kaliums, Natriums und Bariums: Sie würden als Rückstand bleiben, wenn die durch Wasserstoffsulfid entbleiete Lösung des Salzes nach dem Filtriren ganz eingedampft wird, derselbe muss auf Kalium (S. 10), Natrium (S. 86) und Barium (S. 189) geprüft werden.

Anwendung findet Bleinitrat in der chemischen Analyse zur Entwicklung von Stickstoffdioxidgegas für die Abscheidung von Jod aus den Jodiden, die Trennung dieser von den Bromiden; es wird in der Färberei und Kattundruckerei zur Darstellung von Beizen gebraucht, dient zur Darstellung vieler Bleisalze, verschiedener Farben und Lackfarben, auch zur Anfertigung von Zündwaaren. Wird ein Gemenge von 2 Th. Bleinitrat, 1 Th. Brechweinstein und 4 Th. Kochsalz geschmolzen, 2 Stunden geglühet und die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen, so hinterbleibt ein Bleiantimonat, das neuerdings auch durch Rösten eines Gemenges von Antimontrioxyd und Bleioxyd dargestellt worden ist und als gelbe Malerfarbe mit dem Namen Neapelgelb bezeichnet geschätzt ist.

Bleicarbonat (Kohlensaures Blei),  $\text{PbCO}_3 = \text{O}_2\text{Pb} \cdot \text{CO}$ . Findet sich als Mineral Weissbleierz oder Cerussit genannt auf dem Harz bei Clausthal und Zellerfeld, in der Eifel bei Griesberg, bei Oberlahnstein, Tarnowitz in Schlesien, in Pennsylvanien, erscheint theils in farblosen, durchsichtigen, diamant- bis wachsglänzenden, rhombischen Krystalle, welche mit denen des Aragonits und Kalisalpers isomorph sind, theils in dichten, erdigen, eingesprengten und aufgewachsenen, weissen bis graubraunen Massen, von denen eine feinkörnige Varietät Bleierde heisst. Es tritt häufig als Pseudomorphose nach Bleiglanz und Bleivitriol auf, hat 6.46 (Mohr), 6.6 (Smith) spec. Gew., zerknistert beim Erhitzen im Kolben, wird unter Kohlendioxydentwicklung gelb, ist in Salpetersäure, auch in Kalilauge löslich.

Künstlich ist Bleicarbonat zu gewinnen beim Mischen einer kalten wässrigen Bleinitratlösung mit Ammoniumcarbonat  $(3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{N}_3\text{H}_{11}\text{C}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{PbCO}_3 + 6\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}_2)$  (Berzelius), ferner beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine verdünnte Bleiacetatlösung  $(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{PbCO}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$  (H. Rose). Nach beiden Methoden scheidet es sich aus den Lösungen als weisses Pulver ab, nach der letzten als krystallinisches Pulver; es hat 6.427 spec. Gew. (Karsten), löst sich kaum in kaltem Wasser (1 : 50551), etwas mehr in Ammoniumsalzlösungen (Fresenius), es wird



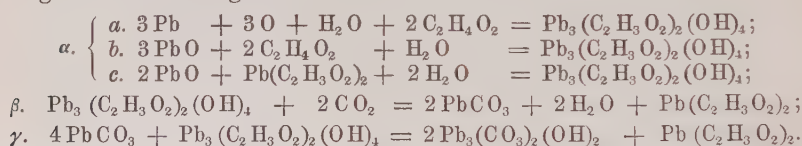
weder durch kalte, noch durch heisse Alkalisulfatlösungen in Bleisulfat umgewandelt (H. Rose).

Bleicarbonat ist nur sehr wenig in kohlensäurehaltigem Wasser löslich, ein saures Carbonat, ein Bleihydrocarbonat ist nicht bekannt. Dagegen kennt man mehrere basische Carbonate. Das eine bildet sich, wenn unter Wasser befindliches Blei längere Zeit der Luft ausgesetzt wird, also lufthaltiges Wasser auf Blei einwirkt,  $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  (Deville); ein anderes ist das in der Pharm. germ. aufgenommene, in der Pharmacie gebraucht werdende und als Malerfarbe ausgedehnte Anwendung findende

Bleiweiss, Cerussa (Plumbum hydrico-carbonicum),  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 = 2 \text{ PbCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_2 = 2 \text{ O}_2 \text{ Pb} \cdot \text{CO}, \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Es ist ein sehr altes Präparat; Theophrast schrieb schon im 4. Jahrh. v. Ch. über seine Bildung beim Einwirken von Essig auf Blei und nannte es *ψευδύριον*, Vitruvius, Dioscorides und Plinius berichten, dass es beim Verdampfen einer Lösung von Blei in Essig hinterbleibe, die letzteren nannten es ebenfalls „psimmythium“, auch „cerussa“, verwechselten es aber ebenso wie 8 Jahrhunderte später Geber mit Bleizucker (Bleiacetat). Lange blieb die Mitwirkung der Kohlensäure der Luft bei seiner Bildung unbekannt, noch 1675 sieht es Lemery und 1778 Macquer für eine Verbindung des Bleikalks mit Essig an; erst Bergmann erkannte darin 1774 einen Kohlensäuregehalt schloss, dass bei seiner Bildung die Luft mitwirke und nannte es dementsprechend „calx plumbi aërata“. Die eigentliche Zusammensetzung des Bleiweiss stellte jedoch erst Hochstetter fest, die bei seiner Bildung stattfindenden Vorgänge erklärte Barreswil 1852; lange vorher aber schon wurde es im Grossen dargestellt, im 15. Jahrhundert namentlich in Venedig, Pisa, Genua, später in Holland, Oesterreich, in Sachsen und am Harz. Die erste grosse Bleiweissfabrik in Oesterreich errichtete Herbert in Klagenfurt 1759, eine zweite in Wolfsberg 1802, jetzt ist die Bleiweissfabrikation in einzelnen Ländern sehr bedeutend.

Wenngleich nach Untersuchungen von Wigner und Harland das Bleiweiss kein basisches Bleicarbonat, sondern ein Gemenge von neutralem Bleicarbonat und Bleihydroxyd,  $2 \text{ PbCO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , sein soll, in dem beide Componenten nicht immer in constantem Verhältnisse vorkommen, so wird es doch von der Mehrzahl der Chemiker als eine Verbindung beider, also als basisches Bleicarbonat aufgefasst, wie es die Formel oben ausdrückt; das geschieht auch hier. Es beruht die Bildung des Bleiweiss darauf, dass basisches Bleiacetat, welches sowohl durch gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff, Wasserdampf und Essig-

säure auf Blei ( $\alpha$ ,  $a$ ), als durch Einwirkung von Essigsäure auf Bleioxyd ( $\alpha$ ,  $b$ ), oder durch Auflösen von Bleioxyd in einer Lösung von neutralem Bleiacetat ( $\alpha$ ,  $c$ ) entsteht, durch Kohlendioxydgas in neutrales Bleicarbonat und neutrales Bleiacetat zersetzt wird ( $\beta$ ), von denen ersteres sich mit überschüssig vorhandenem basischem Bleiacetat sogleich in basisches Bleicarbonat (Bleiweiss) verwandelt, gleichzeitig neutrales Bleiacetat entsteht ( $\gamma$ ), dass ferner sämtliches hierbei entstandene neutrale Bleiacetat ( $\beta$  und  $\gamma$ ) mit Bleioxyd wieder basisches Bleiacetat bildet ( $\alpha$ ,  $c$ ), dies durch Kohlendioxydgas zersetzt wird ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) u. s. f. Wenn sich auch nicht genau angeben lässt, welches basische Bleiacetat hierbei entsteht, so lässt sich doch die Bleiweissbildung durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Es kann hiernach mit einer verhältnissmässig kleinen Menge Essigsäure eine grosse Menge Bleiweiss bereitet werden, wenn nur der Process richtig geleitet, namentlich darauf geachtet wird, dass basisches Bleiacetat stets im Ueberschuss gegen Kohlendioxyd bleibt; denn fehlt es an ersterem, so kann sich das zuerst entstehende neutrale Bleicarbonat nicht in basisches umsetzen, es bleibt unverändert, oder ist ein Ueberschuss von Kohlendioxyd da, so zersetzt dies alles basische Bleiacetat auch in neutrales Bleicarbonat ( $\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_4 + 3 \text{ CO}_2 = 3 \text{ PbCO}_3 + 2 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), das hinsichtlich Deckkraft und Farbe dem basischen Carbonat sehr nachsteht.

Die Verschiedenheit der gebräuchlichen Darstellungsmethoden von Bleiweiss liegt in der Art der Gewinnung von basischem Bleiacetat und des zu seiner Zersetzung nothwendigen Kohlendioxyds, es sind folgende Methoden hervorzuheben:

1) Holländische Methode. Sie ist die älteste und liefert ein Bleiweiss, das wegen seiner ausgezeichneten Deckkraft als Malerfarbe besonders geschätzt wird; es wird nach ihr möglichst reines, namentlich kupferfreies Blei bei etwas erhöhter Temperatur Essigdämpfen. Luft und Kohlendioxydgas ausgesetzt. Man formt das Blei in 4 bis 6 dm lange, 1 dm breite und 3 bis 4 mm dicke Platten, wickelt sie spiralförmig auf, oder giesst es, um ihm eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, zu durchlöchernten Platten, sog. Gitterbleirosten, und stellt sie einzeln in etwa 25 cm hohe, schwach conische, innen glasierte Töpfe, die inwendig 26 mm über dem Boden mehrere Vorsprünge, sog. Nasen haben, in der Weise auf, dass sie auf diesen Vorsprüngen ruhen und den Boden der Töpfe nicht berühren. In jeden Topf kommt etwa  $\frac{1}{4}$  l Bieressig, der die Bleiplatte nicht berührt, dann werden 3 bis 4 Bleiplatten darüber gelegt, von denen die obere als Deckel dient. 6000 bis 8000 solche beschickte Töpfe mit 9000 bis 11000 Kg Blei werden dann zwischen Pferdennist oder aus-

genutzte feuchte Gerberlohe reihenweis neben und über einander zu einem grossen Haufen, der Looge, zusammengestellt, in dem durch seitwärts freigelassene, mit den einzelnen Topfreihen in Verbindung stehende Räume für Luftcirculation gesorgt ist. Bei der fortschreitenden Fäulniss und Verwesung der Mist- und Lohebestandtheile erwärmt sich der von aussen mit Brettern bedeckte Haufen von selbst, man sorgt, dass die Temperatur nicht über 60° steigt; zugleich verdampft der Essig langsam in den Töpfen, es tritt Luft zur Oxydation des Bleis hinzu und bildet sich basisches Bleiacetat, aus dem durch das bei der Zersetzung des Mistes resp. der Lohe frei werdende Kohlendioxydgas Bleiweiss und neutrales Bleiacetat entstehen. Ersteres setzt sich krustenförmig an die noch vorhandenen Bleiplatten, letzteres giebt basisches Bleiacetat mit dem Bleioxyd, welches immer von Neuem unter Luftzutritt aus dem noch vorhandenen Blei entsteht, u. s. f.

Wenn nach etwa 5 Wochen, bei Verwendung von Lohe nach 6 bis 9 Wochen, nur noch etwa 10 Proc. Blei unverändert geblieben sind, die Kohlendioxydgasentwicklung im Haufen nachgelassen hat, wird er aus einander genommen, das auf den Bleiplatten sitzende Bleiweiss mit der Hand abgelöst, oder mit Maschinen davon getrennt, in denen die Platten unter Zufluss von Wasser zwischen hölzerne cannelirte Walzen hindurchgehen. Die dabei abspringenden grossen trocknen Bleiweissstücke werden besonders gesammelt und als Schieferweiss in den Handel gebracht, die kleinen in Mühlen auf granitnem Bodenstein erst mit granitnen Rollsteinen, dann mit Läufern mit oder ohne Zusatz von Wasser gemahlen; das gemahlene Bleiweiss aber wird mit Wasser durchgesiebt und dabei gleichzeitig von dem ihn anhängenden Bleiacetat durch Auswaschen befreit. Endlich wird das bei ruhigem Stehen unter Wasser abgesetzte Bleiweiss auf Filterpressen gebracht, und von diesen in unglasirte Thongefässe gepackt in Trockenräume gestellt, in denen es bei anfangs mässiger, später bis 50° steigender Temperatur austrocknen muss. Nach dem Austrocknen werden die aus den Gefässen herausgenommenen eingetrockneten Bleiweisskegel zwischen marmornen Mühlsteinen in geschlossenen Räumen zu feinem Pulver gemahlen, dies wird in Fässer verpackt in den Handel gebracht.

Eine eigenthümliche Rothfärbung, welche nach dieser Methode dargestelltes Bleiweiss zuweilen zeigt, ist oft eine Folge fehlerhafter Darstellung, namentlich eines Mangels an Kohlendioxyd (Lorscheid); die rothfärbende Substanz soll nach Bannow und Kremers durch Bleisuboxyd hervorgebracht werden, das bei unvollständiger Oxydation des Bleis gebildet mit Bleioxyd zu einer rothen Verbindung sich vereinigt, sie soll nach Wittstein zuweilen Eisenoxyd, nach Baker eine Silberverbindung sein.

2) Deutsche Methode. Ein Uebelstand der holländischen Methode liegt darin, dass Pferdemit und Gerberlohe als Kohlendioxydgasquellen nicht immer von gleicher Güte zu haben sind, auch die Anwendung der vielen, leicht zerbrechlichen Töpfe die Methode kostspielig macht. Diesen Uebelstand besitzt die sog. deutsche Methode nicht, nach welcher vorzüglich in österreichischen Fabriken gearbeitet und um so mehr ein gutes Bleiweiss gewonnen wird, als man hier, z. B. in Klagenfurt und Wolfsberg, ein sehr reines, aus den Bleiglanzen von Villach und Bleiberg gewonnenes Blei verwendet, die bessere Qualität des einen Bleiweiss vor der des anderen viel mehr von der Reinheit des Bleis, als von der Methode der Darstellung herrührt. Man hängt hier dachförmig in einen spitzen Winkel gebogene Bleibleche auf Holzplatten, welche horizontal in mit Deckeln verschliessbaren 1.5 m langen, 35 cm breiten und 26 cm tiefen Holzkästen befestigt sind. In diesen befindet sich am Boden eine Mischung von Bieressig und Weingeläger; man stellt sie bedeckt zu etwa 90 Stück in Warmräume, in denen sie während 4 bis 6 Wochen einer mit 25° beginnenden und bis 50° steigenden Temperatur ausgesetzt sind, wobei unter dem



Einfluss der Essigdämpfe und des beim Gähren des Weingelägers entstehenden Kohlendioxyds der grösste Theil des Bleis in Bleiweiss umgewandelt wird. Oder es werden die Bleibleche auf Holzplatten in etwa 5 cbm grosse geheizte Kammern aufgehängt, auf deren mit Cement ausgelegten Böden Essig und Weingeläger sich befinden und in deren oberen Theil kohlendioxydreiche Luft in genau nothwendiger Menge eingeblasen wird. Statt der essighaltigen Substanzen wird stellenweis auch Essigdampf in die Kammern geleitet. Nach dieser Methode wird sicherer ein Bleiweiss von gleichmässiger Güte erhalten, als nach der holländischen, in Klagenfurt und Wolfsberg wird so das vorzüglich gute Kremser Weiss dargestellt.

3) Französische Methode. Es ist 1801 von Thénard in Paris vorgeschlagen worden zur Bleiweissfabrikation eine Lösung von basischem Bleiacetat darzustellen und sie durch Kohlendioxyd zu zersetzen. Nach diesem Vorschlage haben zuerst Bréchoz und Lesueur in Toulouse, später Roard in Clichy bei Paris Bleiweiss im Grossen fabricirt und in verhältnissmässig kurzer Zeit wurde nach dieser sehr rationellen Methode wie noch jetzt in vielen Fabriken Frankreichs und anderer Länder gearbeitet. Es wird Bleiglätte in dem Verhältniss in Essig aufgelöst, dass auf 2 Mol. Essigsäure 3 Mol. Bleioxyd kommen, also ein basisches Bleiacetat.  $Pb_3(C_2H_3O_2)_2(OH)_4$  entsteht (S. 424, Gleichung a, b). In die Lösung, welche sich in einem bedeckten Gefässe befindet, wird eine geeignete Menge Kohlendioxydgas eingeleitet und dadurch Bleiweiss gebildet, das sich nach ruhigem Stehen aus der neutralen Bleiacetat enthaltenden Lösung absetzt (Gleichung  $\beta$  und  $\gamma$  a. a. O.). Es wird von dieser Lösung getrennt, mit Wasser durch Decantiren gewaschen und getrocknet, die abgelassene Lösung aber wieder zur Bildung von basischem Bleiacetat verwendet, diese abermals mit Kohlendioxyd zersetzt u. s. f.

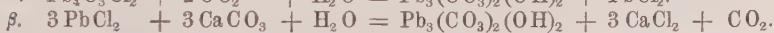
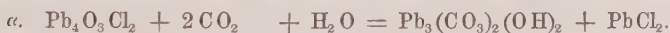
Die Methode bietet den Vortheil, dass ein Mahlen und Schlämmen des Bleiweiss nicht nöthig und sie nicht kostspielig ist, wenn das dazu nöthige Kohlendioxydgas billig zu haben ist. Dies wird entweder durch Glühen von Kalksteinen zwischen Koaks in kleinen Kalköfen gewonnen, oder den Verbrennungsgasen von Holzkohlen- und Koaksfeuerungen entnommen, aus denen es häufig nach einem Verfahren von Ozouf in St. Denis rein abgeschieden wird: Die Gase werden durch Sodalösung geleitet, wobei das Kohlendioxydgas absorbirt, die Sodalösung in Natriumhydrocarbonatlösung verwandelt wird, während die übrigen Gase unabsorbirt hindurch gehen. Wird dann diese Lösung auf 100° erwärmt, so entwickelt sich reines Kohlendioxydgas, welches in Gasometern aufgesammelt und in richtiger Menge von hier aus zu der Lösung von basischem Bleiacetat geleitet wird, die zurückbleibende Sodalösung wird wieder mit Verbrennungsgasen behandelt u. s. f. In der Eifel, wo stellenweis Kohlendioxydgas dem vulkanischen Boden entströmt, wird es in einer Fabrik bei Linz zur Bleiweissfabrikation in der Weise benutzt, dass man es in einen Thurm in die Höhe treibt, in dem Lösung von basischem Bleiacetat in Form eines Regens niederfällt.

4) Englische Methode. Keineswegs bedarf es zur Bleiweissfabrikation der Fertigstellung einer grösseren Menge Lösung von basischem Bleiacetat, es genügt Kohlendioxyd auf eine Mischung von Bleioxyd mit der Lösung von neutralem Bleiacetat (Bleizuckerlösung) einwirken zu lassen. Denn in solcher Mischung geht der Process der Bildung von basischem Acetat, Bleiweiss und neutralem Acetat und Umwandlung des letzteren in basisches Salz continuirlich fort, bis alles Bleioxyd in Bleiweiss übergeführt ist. Diese sog. englische Methode, von Button und Dyar angegeben und von Benson und Gossage zuerst im Grossen befolgt, wird jetzt nur wenig beachtet. 100 Th. Bleiglätte werden mit wässriger Lösung von 1 Th. Bleiacetat versetzt, dann mit Wasser zum Teig angerührt; dieser wird auf einer Metallplatte durch eine darüber



gehende cannelirte Walze stets bewegt, während Kohlendioxydgas darüber fortgeht, und so lange der Einwirkung desselben ausgesetzt, bis es nicht mehr von ihm aufgenommen wird. Das entstandene Bleiweiss wird mit Wasser gewaschen, gemahlen, geschlämmt und getrocknet.

Von anderen Methoden der Bleiweissbereitung, welche, weil sie zu theuer kommen, in der Grossindustrie wenig Beachtung finden, sind noch einige hervorzuheben. Nach Grüneberg's Vorschlage wird fein gekörntes und mit Wasser befeuchtetes Blei in fortwährend rotirenden horizontal liegenden 6seitigen, innen geriffelten Thoncyllindern der gleichzeitigen Einwirkung von Essigdämpfen, Luft und Kohlendioxydgas in geregeltem Verhältniss ausgesetzt, welche durch die verticalen Wände der Cyllinder einströmen und das beim Rotiren der Cyllinder immer mehr zerkleinerte Blei endlich ganz in Bleiweiss verwandeln. — Von verschiedenen Seiten ist vorgeschlagen, aus Bleisalzlösungen mit Alkalicarbonatlösungen Bleiweiss zu fällen, Hochstetter und H. Rose haben nachgewiesen, dass das hierbei fallende basische Bleicarbonat die Zusammensetzung des Bleiweiss hat. — Nach Tourmentin wird aus einem Bleioxychlorid,  $Pb_4O_3Cl_2$ , wie es bei 4tägigem Einwirken einer wässrigen Lösung von 1 Th. Kochsalz auf 7 Th. Bleioxyd entsteht (S. 403), Bleiweiss gewonnen. Dies wird in horizontal liegenden Cyllindern in Wasser vertheilt, bei Rotation der Cyllinder mit hineinzuleitendem Kohlendioxydgas behandelt, wobei Bleiweiss und Bleichlorid entstehen ( $\alpha$ ); letzteres geht in Lösung. Wird diese Lösung in bleiernen Kesseln längere Zeit mit Kreide vermischt gekocht, so entsteht auch aus dem Bleichlorid noch Bleiweiss und Calciumchlorid geht in Lösung ( $\beta$ ):



Aehnlich ist ein von Milner angegebenes Verfahren, nach dem ein Gemisch von 4 Th. geschlämmter Bleiglätte und einer Lösung von 1 Th. Kochsalz in 16 Th. Wasser in einer Holzmühle, welche keine Eichenholztheile haben darf, etwa 4-5 Stunden zusammengearbeitet, das entstandene mit Aetznatron gemischte Bleioxychlorid ( $\alpha$ ) in bleiernen Gefässen mit Holzschlägeln tüchtig umgerührt und so lange mit Kohlendioxydgas behandelt werden soll, bis die Mischung neutral reagirt, das Bleioxychlorid vollständig in Bleiweiss umgewandelt ist und sich dann leicht von der darüber stehenden Kochsalzlösung trennen lässt ( $\beta$ ):



Reines Bleiweiss ist ein blendend weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, das meistens zu mehr oder weniger dichten Massen zusammengeballt ist, den Fingern anhaftet, etwas specifisch leichter als Weissbleierz ist. Beim Erhitzen auf  $155^\circ$  giebt es Wasser ab, bei  $183^\circ$  beginnt es Kohlendioxydgas zu verlieren (Phillips), endlich wird es Bleioxyd. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether, Glycerin und fetten Oelen unlöslich, und hat wie kein anderer weisser Körper die sehr an ihm geschätzte Eigenschaft, sich mit fetten Oelen verreiben zu lassen und so in geringster Menge die Farbe anderer Körper vollkommen zu verdecken. Diese ausgezeichnete Deckkraft des Bleiweiss hängt jedoch nicht allein von seinem amorphen Zu-

stande, sondern auch von seiner Dichtigkeit ab. Das nach der holländischen Methode dargestellte ist das verhältnissmässig dichteste, giebt beim Verreiben mit Oel eine dickere Farbe und absorhirt ein kleineres Volumen desselben unter gleichen Verhältnissen, als das nach französischer Methode dargestellte; daher deckt es besser als dieses, obgleich sonst die chemische Constitution und die physikalischen Eigenschaften beider Bleiweiss-sorten nach Hochstetter's und Stein's Untersuchungen gleich sind, beide namentlich aus mikroskopisch kleinen sphärischen, nicht krystallisirten Massen bestehen.

Das Bleiweiss ist in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure löslich unter Entwicklung von Kohlendioxydgas, auch in Alkalihydroxydlösung unter Bildung von gelöst bleibendem Bleioxydalkali, dagegen ist es unlöslich in Ammoniaklösung und nur spurenweis in Alkalicarbonatlösung löslich.

Bevor das Bleiweiss in den Handel gebracht wird, werden ihm oft zur Verbesserung seiner physikalischen Eigenschaften, oder zur Gewinnung mehrerer im Preise verschiedener Sorten andere Substanzen zugemischt. Um z. B. das nach holländischer Methode bereitete, zuweilen röthlich (S. 425), zuweilen wegen eines Bleisulfidgehalts gelblich aussehende Bleiweiss wieder weiss zu machen verdeckt man die Färbung durch Zusatz einer kleinen Menge Indigcarmin (Perlweiss). Um Bleiweiss in Stücken formen zu können, wird es mit Gummiwasser, häufiger mit wässriger Bleiacetatlösung angerieben und eingetrocknet. Um billigere Handelssorten zu erhalten wird das Bleiweiss gestreckt, d. h. mit andern Stoffen vermischt, früher namentlich mit Kreide, weissem Thon, Gyps, Zinkweiss, Witherit und Schwerspath, jetzt fast nur noch mit künstlich dargestelltem, durch seine rein weisse Farbe ausgezeichneten Bariumsulfat (Permanentweiss, Barytweiss, Blanc fixe, S. 204), zumal dies die Deckkraft des Bleiweiss von allen anderen Stoffen am wenigsten beeinträchtigt. Das so gemischte Bleiweiss trägt oft besondere Handelsnamen: Reines unverfälschtes Bleiweiss heisst, auch wenn es nicht in Stücke geformt ist, Kremser Weiss oder Silberweiss, ein Gemisch von Bleiweiss mit Barytweiss 1:1 heisst Venetianer Weiss, 1:2 Hamburger Weiss, 1:3 und mehr Holländisches Weiss; sonst hat man fünf Handelssorten, reines Bleiweiss, solches mit  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{2}{5}$ ,  $\frac{3}{5}$  und  $\frac{4}{5}$  Barytweiss; aus Frankreich kommt ein mit Zinkweiss gemengtes Bleiweiss unter dem Namen Céryse St. Cyr in den Handel, das atmosphärischen Einflüssen gut widersteht.

Zu erkennen ist Bleiweiss an seinen physikalischen Eigenschaften, den Reactionen, welche es beim Erhitzen für sich oder auf Kohle in der Löthrohr-

flamme, sowie beim Uebergiessen mit Säuren zeigt, oder welche seine Lösung in verdünnter Salpetersäure mit den für die Erkennung des Bleis anzuwendenden Reagentien giebt (S. 395). Bei einer der Formel  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  entsprechenden Zusammensetzung des Bleiweiss muss es bei 100° getrocknet beim Lösen in Salpetersäure in der Bd. I. 732 angegebenen Weise 11.4 Proc. Kohlendioxyd geben, beim Erhitzen auf etwa 160° 2.3 Proc. Wasser, bei gelindem Glühen 13.7 Proc. Kohlendioxyd und Wasser verlieren, also 86.3 Proc. Bleioxyd hinterlassen.

Die Reinheit des Bleiweiss ergibt sich aus seinen physikalischen Eigenschaften, seiner Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure, verdünnter Essigsäure und warmer Natronlauge, genauer aber erst bei weiterer Prüfung dieser Lösungen. Die Prüfung ist folgendermassen in der im Wesentlichen von Biltz angegebenen Weise auszuführen. Das zu prüfende Bleiweiss wird mit etwa 2 procentiger Salpetersäure übergossen erwärmt. Bleibt ein Rückstand, so kann er Bariumsulfat, Thon, auch Bleisulfat sein, von denen letzteres bei Anwesenheit von Gyps durch dessen Umsetzung mit dem entstandenen Bleinitrat gebildet sein kann. Ist der Rückstand Bariumsulfat oder Thon, so ist er auch in siedender verdünnter Salzsäure unlöslich; enthält er Bariumsulfat so wird er abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Soda gemengt beim Erhitzen auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme eine Schmelze geben, welche mit Wasser befeuchtet eine Silbermünze durch entstehendes Silbersulfid braun färbt; enthält er Thon, so giebt er beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsalz eine Perle, in welcher ein Kieselskelett zu erkennen ist; enthält er Bleisulfat, so löst er sich in siedender verdünnter Salzsäure, auch in basischem Ammoniumtartrat, und die Lösungen scheiden beim Sättigen mit Wasserstoffsulfid braunes Bleisulfid aus.

Giebt die Lösung des Bleiweiss in Salpetersäure mit überschüssiger Natronlauge vermischt und erwärmt einen bleibenden Niederschlag, so kann er Bariumhydroxyd (aus vorhanden gewesenem Bariumcarbonat entstanden), Calciumphosphat, Kalk (aus vorhanden gewesenem Calciumcarbonat und Gyps entstanden), Kupfer- und Eisenhydroxyd sein. Enthält er Bariumhydroxyd, so wird seine Lösung in Salzsäure auf Zusatz von wenig Natriumsulfat weisses Bariumsulfat ausscheiden, bei einem Gehalt an Calciumphosphat wird sie mit Ammoniummolybdat vermischt und erhitzt gelbes Ammoniumphosphormolybdat abscheiden; enthält der Niederschlag Kalk, so wird seine salzsaure Lösung nach dem Neutralisiren mit Ammoniak (bei Anwesenheit von Barium auch nach Zusatz von Natriumsulfat und Filtriren) mit Ammoniumoxalat weisses Calciumoxalat ausscheiden, enthält er Kupfer oder Eisen, so wird sich die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt blau färben und rothbraunes Eisenhydroxyd ausscheiden, die abfiltrirte ammoniakalische Lösung mit Salzsäure übersättigt durch Kaliumferrocyanür rothbraun gefärbt werden, die salzsaure Lösung des abzufiltrirenden Eisenhydroxyds mit demselben Reagens Berlinerblau geben.

Wird die mit Natronlauge übersättigte salpetersaure Lösung des Bleiweiss mit überschüssiger Schwefelsäure vermischt und das dadurch ausgeschiedene Bleisulfat abfiltrirt, so wird das Filtrat, sofern Zinkweiss im Bleiweiss gewesen ist, durch Kaliumferrocyanür weisses Zinkferrocyanür ausscheiden, bei vorhanden gewesener Thonerde aber durch überschüssiges Ammoniak weisses Aluminiumhydroxyd, das in Natronlauge löslich ist, oder abfiltrirt mit Kobaltoxydnitratlösung befeuchtet auf Kohle erhitzt sich himmelblau färbt.

Speciell ist das Bleiweiss des Handels noch zu prüfen auf Bleiacetat und sonst in Wasser lösliche Bleisalze: In dem mit siedendem Wasser gemachten filtrirten Auszug des Bleiweiss würde bei ihrer Anwesenheit Wasserstoffsulfid einen braunschwarzen Niederschlag von Bleisulfid erzeugen; auf lösliche

Sulfate: Die Lösung des Bleiweiss in verdünnter Essigsäure darf durch Bariumacetat nicht getrübt werden.

In der Pharmacie findet Bleiweiss für sich als Streupulver Verwendung und wird gebraucht zur Darstellung von

Emplastrum Cerussae, Bleiweisspflaster (Empl. album coctum, Froschlaichpflaster), zu dessen Bereitung erst durch Kochen von 25 Th. Baumöl mit 10 Th. Bleiglätte die Bildung eines Bleipflasters eingeleitet, dann durch Zusatz von 18 Th. Bleiweiss vollendet wird, und bei dieser Menge Bleiweiss ein grosser Theil desselben unzersetzt dem fertigen Bleipflaster beigemischt bleibt (s. Bleipflaster);

Unguentum Cerussae, Bleiweissssalbe (Unguentum album simplex), ein Gemenge von 2 Th. Schweineschmalz mit 1 Th. fein präparirtem Bleiweiss;

Unguentum Cerussae camphoratum, Bleiweissssalbe mit Campher, ein Gemenge von 100 Th. Bleiweissssalbe mit 5 Th. Campherpulver.

Das meiste Bleiweiss wird als Malerfarbe hauptsächlich zu Oel-, weniger zu Wasserfarben gebraucht, im ersteren Falle mit Leinöl, Mohnöl, Firniss angerieben; auch dient es zur Bereitung gemischter Farben, z. B. Kremser Weiss mit Cadmiumgelb (Cd S) gemengt ist das Jaune brillant des Handels, das nicht mit dem ebenso genannten Neapelgelb (S. 422) zu verwechseln ist; etwas Bleiweiss wird auch zur Darstellung von Kittten verbraucht.

Mit Schwefel ist Blei in drei Verhältnissen verbunden bekannt:

$Pb_4S$  Viertelbleisulfid

$Pb_2S$  Halbbbleisulfid, Bleisubsulfid

$PbS$  Bleisulfid.

Die beiden ersteren niederen Schwefelverbindungen des Bleis, welche Bredberg beim Zusammenschmelzen von 100 Th. Bleiglanz mit 84 Th. Blei, das erstere in gut verschlossenen Kohlentiegeln als weiche, bleifarbige Masse, das zweite in Thontiegeln unter einer Boraxdecke als spröde, dunkelbleigraue Masse erhielt, treten zuweilen in Hüttenprodukten neben anderen Metallsulfiden auf, unter anderem bei der Bleigewinnung durch Röstarbeit (S. 386).

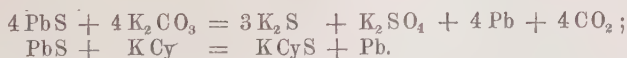
Bleisulfid (Bleisulfuret),  $PbS$ . Ist als Mineral unter dem Namen Bleiglanz bekannt und ziemlich verbreitet (S. 384), macht auch den Hauptbestandtheil sehr vieler Mineralien aus, in denen es mit anderen Metallsulfiden gemeinschaftlich vorkommt. Den Alten war Bleiglanz unter dem Namen „galena“ bekannt, sein Schwefelgehalt wurde aber erst im 18. Jahrhundert entdeckt, lange nachdem schon Boyle seine Reduction zu Blei durch



Eisen angegeben hatte. Er findet sich in Tetraëdern mit Combinationen tesseraler Formen krystallisirt, noch häufiger aber derb und eingesprengt in dichten, gross- und feinkörnigen Aggregaten, ist bleigrau bis röthlichbleigrau, hat 7.25 bis 7.7 spec. Gewicht.

Bleisulfid entsteht beim Ueberleiten von Schwefeldampf über Blei, wobei dies unter Erglühen in krystallinisches Sulfid übergeht (Winkelblech), beim Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit überschüssigem Schwefel unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ( $2 \text{PbO} + 3 \text{S} = 2 \text{PbS} + \text{SO}_2$ ), beim Einwirken von Wasserstoffsulfid oder Alkalihydrosulfid auf Bleioxyd und Bleiverbindungen; es scheidet sich beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas in Bleiacetatlösung als amorphes, in verdünnte salpetersäurehaltige Bleinitratlösung als krystallinisches Pulver aus (Muck). In Würfeln wird es sublimirt erhalten beim Erhitzen von geschmolzenem Bleisulfid bei Rothgluth in Wasserstoffgas oder Kohlendioxydgas (Rodwell), in gleicher Weise entstanden tritt es zuweilen als Hüttenproduct auf; dagegen wird es in Octaëdern erhalten, wenn das gefällte mit der sechsfachen Menge seines Gewichts Potasche und ebensoviel Schwefel zusammengeschmolzen wird (Schneider).

Als amorphes Pulver ist das Bleisulfid braunschwarz, krystallisirt bläulichgrau; beim Erhitzen an der Luft geht es in Blei, Bleioxyd und -sulfat über (S. 386), beim Erhitzen unter Luftabschluss schmilzt es und sublimirt theilweis. Wasserstoff zersetzt es erst in sehr hoher Temperatur, Chlor überhaupt nur sehr wenig, heisse Salzsäure führt es unter Wasserstoffsulfidentwicklung in Bleichlorid über, Königswasser ebenfalls in Chlorid, von Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Schwefel theils in Nitrat, theils in Sulfat verwandelt. Dagegen wird es von verdünnten Säuren, Alkalihydroxyd- und Alkalisulfidlösungen nicht verändert. Leicht ist daraus Blei zu reduciren durch Eisen (S. 389), durch Schmelzen mit Alkalicarbonat, Eisen und Kohle (S. 385), durch Zusammenschmelzen mit Bleioxyd und Bleisulfat bei Luftabschluss (S. 386), auch durch Zusammenschmelzen mit Alkalicarbonat allein, wobei gleichzeitig Alkalisulfid und Alkalisulfat entstehen, durch Erhitzen mit Kaliumcyanid zusammen auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme:



## Thallium.

<sup>1, III.</sup>  
 TL. 203·61.

Dies 1861 von Crookes im Schlamm einer Schwefelsäurefabrik in Tilkerode am Harz, sowie in mehreren rohen Schwefelsorten auf spectralanalytischem Wege aufgefundene Metall hat für die Pharmacie geringes Interesse, nur wegen seines Auftretens bei der Schwefelsäurefabrikation, für die analytische Chemie wegen der Verwendung seines Chlorids zur Nachweisung von Ozon (I. 292). Es ist in den meisten seiner Verbindungen einwerthig, in einigen dreiwertig, sein Entdecker, welcher es nach *θαλλός*, ein grüner Zweig, benannte, weil seine Verbindungen eine nicht leuchtende Flamme prachtvoll grün färben, glaubte es mit dem Schwefel, Selen und Tellur in eine Gruppe stellen zu müssen, aber Lam y erkannte seine metallische Natur. Es schliesst sich einerseits den Alkalimetallen an, weil es z. B. wie Kalium ein in Wasser lösliches Oxyd, Hydroxyd, Carbonat und Silicat bildet, in Alaunen die Alkalimetalle ganz oder theilweis ersetzen kann, auch sein Chlorür wie Kaliumchlorid mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz bildet; andererseits aber schliesst es sich dem Blei an, es gleicht ihm in seinen physikalischen Eigenschaften, und bildet ein dem Bleisulfid ähnliches schwarzes, in Wasser unlösliches Sulfid.

Thallium kommt nie gediegen, stets nur in Verbindungen in sehr kleinen Mengen vor, in vielen Kupfer- und Schwefelkiesen, auch in verschiedenen Schwefelsorten, daher im Röstflugstaub von Schwefelkiesen, im Schlamm der Schwefelsäurekammern, selbst in der Schwefelsäure solcher Fabriken, welche thalliumhaltige Kiese oder Schwefelsorten verarbeiten. Es ist ferner von Röppler im Flugstaub von amerikanischen Anthraciten, von v. Schrötter in mährischem Lepidolith und einem Glimmer von Zinnwald, in beiden zu 0·006 Proc. aufgefunden, von Böttger im Badesalz von Nauheim und Orb, sowie im Mutterlaugensalz von Dürrenberg als Chlorür entdeckt. Ein seltenes Mineral ist der Crookesit von Skrikerum in Småland, der nach Nordenskiöld 16·27 bis 18·55 Proc. Thallium neben 33·28 Th Selen, 45·76 Th. Kupfer und 3·71 Th. Silber enthält.

Am einfachsten ist Thallium aus dem Flugstaub von Schwefelsäurefabriken zu gewinnen, welche thalliumhaltige Kiese verarbeiten. Er wird fein gemahlen wiederholt mit dem 4fachen seines Gewichts Wasser ausgekocht, der filtrirte Auszug durch Abdampfen concentrirt und daraus durch Zink das Thallium in Nadeln oder Blättern gefällt. Dies wird abfiltrirt, nach dem Abwaschen mit Wasser in heisser verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpeter-

säure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und aus der säurefreien Lösung des Rückstandes das Thallium abermals mit Zink ausgeschieden (Böttger). Eine andere Gewinnung beruht auf der Schwerlöslichkeit des Thalliumchlorürs in Wasser. Der mit siedendem, schwach schwefelsäurehaltigem Wasser dargestellte filtrirte Auszug des Flugstaubes wird nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt, das niedergeschlagene Thalliumchlorür abfiltrirt und nach dem Abwaschen mit Wasser in seinem halben Gewicht heisser Schwefelsäure gelöst; dann wird die Lösung erhitzt, bis Salzsäure und der grösste Theil der Schwefelsäure verdampft sind. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die saure Thalliumsulfatlösung mit Wasserstoffsulfid behandelt, um daraus event. Arsen, Antimon, Wismuth, Quecksilber und Silber als Sulfide zu fällen, dann wird daraus nach dem Filtriren durch den galvanischen Strom das Thallium gefällt. Man hängt in die Lösung ein unten mit Blase verbundenes weites Glasrohr, das bis zur Höhe der Thalliumlösung mit angesäuertem Wasser gefüllt ist und befestigt in demselben eine Zinkplatte, die man an ihrem oberen Ende fest mit einem in die Thalliumlösung eingesenkten Platin- oder Kupferdraht verbindet. Das nach einigen Tagen vollständig am Draht abgeschiedene Thallium wird bei möglichstem Luftabschluss gewaschen, zwischen Papier gepresst, getrocknet und mit Kaliumcyanid zu einem regulus geschmolzen (Wöhler).

Recht gut kann man auch das durch Zink aus seiner Lösung niedergeschlagene Thallium durch Kneten unter Wasser und Hämmern auf einem Amboss zu dichten Würfeln vereinigen, diese gut abgetrocknet im Porcellantiegel ohne Zusatz irgend eines Flussmittels einschmelzen und in Stangen giessen (Carstanjen).

Thallium ist dem Blei ähnlich, bläulichgrauweiss, glänzend, in Stangen gegossen innen krystallinisch, weicher als Blei, geschmeidig, doch nicht zähe, so dass es sich schneiden, walzen, zusammenschweissen, aber nicht feilen und sägen lässt. Es ist unter Wasser politurfähig (Crookes), hat 11.86 spec. Gew. (Lamy), schmilzt bei  $290^{\circ}$  (Lamy), verdampft in Weissgluth, lässt sich im Wasserstoffstrome destilliren (Crookes), zieht sich nach dem Schmelzen beim Erkalten stark zusammen. Beim Liegen an der Luft überzieht es sich mit graugelbem Oxydul, beim Erhitzen verbrennt es unter Sauerstoffaufnahme und Bildung eines weissen, stellenweis röthlich und violett erscheinenden Dampfes, der einen eigenthümlichen Geruch besitzt. Am besten lässt es sich unter Wasser unverändert aufbewahren, denn dies zersetzt es erst in Rothglühhitze. In verdünnten Säuren, ausser in Salzsäure, löst es sich leicht.

Zu erkennen ist Thallium an seinen physikalischen Eigenschaften, am Geruch seines Dampfes, der namentlich beim Erhitzen des Metalls auf Kohle in der äusseren Löthrobrflamme bemerkbar ist; seine Verbindungen färben in eine nicht leuchtende Flamme gehalten diese intensiv grün und das Spectrum solcher Flamme zeigt eine glänzende grüne Linie  $\alpha$  (I. Spectraltafel 10), welche mit keiner Fraunhofer'schen Linie des Sonnenspectrums coincidirt. Aus Thalliumoxydulsalzlösungen fallen ausserdem für Thallium charakteristisch: Salzsäure weisses, dem Silberchlorid ähnliches Thalliumchlorür, das in heissem Wasser etwas löslich ist und im Licht sich violett färbt; Kaliumjodid hellgelbes, in Wasser und dem übersehüssigen Reagens kaum lösliches Thalliumjodür; Platinchlorid hellorangefarbenes Thalliumplatinchlorid,

$\text{Ti}_2\text{PtCl}_6$ , das erst in 15500 Th. Wasser löslich ist. dieser schweren Löslichkeit wegen für quantitative Bestimmungen des Thalliums geeignet ist und dargestellt wird. Wasserstoffsulfid fällt aus sauren Thalliumoxydulsalzlösungen Nichts, aus neutralen wenig, aus essigsäuren Lösungen alles Thallium als Thalliumsulfür, aber Ammoniumhydrosulfid fällt aus neutralen Lösungen voluminöses schwarzes Thalliumsulfür, das im Ueberschuss des Reagens unlöslich ist, im feuchten Zustande sich leicht an der Luft oxydirt; dann fällt Zink aus Thalliumoxydullösungen alles Thallium in glänzenden Blättchen, aber Alkalihydroxyde oder -carbonate fällen die Lösung nicht.

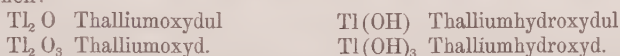
**Verbindungen.** In den meisten Verbindungen, welche das Thallium mit anderen Elementen bildet, ist es einwerthig, sie sind den entsprechenden Verbindungen der Alkalimetalle und des Silbers analog constituirt, in einigen weniger leicht darzustellenden, auch weniger beständigen Verbindungen aber ist es dreiwerthig. Dass es schon beim Liegen an der Luft, mehr noch beim Erhitzen im Sauerstoff sich oxydirt ist schon oben erwähnt, unter günstigen Verhältnissen verbindet es sich auch direct mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, mit diesen wie mit Sauerstoff in je zwei Verhältnissen. Seine beiden Sauerstoffverbindungen geben mit Säuren Salze, welche als Oxydul- und Oxydsalze, oder Thallo- und Thallisalze bezeichnet werden, von denen viele der ersteren ebenfalls direct durch Auflösen des Metalls in Säuren erhalten werden. Die Oxydulsalze gehen durch Kochen mit Königswasser, nicht mit Salpetersäure, leicht und vollständig in Oxydsalze über, diese wieder durch reducirend wirkende Stoffe, z. B. durch Wasserstoffsulfid unter Abscheidung von Schwefel, in Oxydulsalze über. Die Thalliumoxydulsalze, welche mit Kalium- und Ammoniumsalzen isomorph sind, erscheinen ungefärbt, wenn ihre Säuren farblos sind, sie lösen sich theilweis in Wasser, ihre Lösungen schmecken unangenehm metallisch und wirken auf den thierischen Organismus giftig.

Mit Chlor, Jod, Brom, Fluor bildet Thallium je zwei Verbindungen, die der Formel  $\text{TiCl}_2 \dots$  und  $\text{TiCl}_3 \dots$  entsprechend zusammengesetzt sind und Thalliumchlorür oder Thallochlorür,  $\dots$  resp. Thalliumchlorid oder Thallichlorid,  $\dots$  genannt werden. Das Metall verbrennt nicht nur in Chlorgas zu Thalliumchlorür, dies scheidet sich auch aus nicht zu verdünnter Thalliumoxydulsalzlösung auf Zusatz von Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag aus, der sich am Licht violett färbt, bei langem Stehen feinkörnig und dichter wird, und beim Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu einer braunen, hornartigen Masse erstarrt; es löst sich nicht in Weingeist, schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser und krystallisirt aus letzterer Lösung beim Erkalten in Würfeln (Carstanjen, Hebberling). Wird das Chlorür weiter unter Wasser mit Chlor behandelt, so geht es in Thalliumchlorid über, das sich löst und nach dem Abdampfen der Lösung im luftverdünnten Raum in langen, dicken, farblosen, hygroscopischen Prismen,  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ausscheidet (Werther). — Mit Brom allein verbindet sich Thallium weniger energisch als mit Chlor, wohl aber bei Gegenwart von Wasser oder Weingeist, es entsteht Thalliumbromür, das auch mit Kaliumbromid aus Thalliumoxydulsalzlösung als weisser, krystallinischer Niederschlag gewonnen werden kann, dem Chlorür sehr



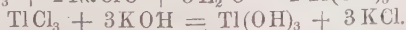
ähnlich ist, aber noch viel schwerer als jenes in Wasser löslich ist. Wird es mit Wasser zum Brei angerührt mit Brom versetzt, so löst es sich nach und nach unter Erhitzen und die im Vacuum verdunstete Lösung hinterlässt Thalliumbromid als gelbe, hygroskopische Masse (Carstanjen, Willm). — Beim Erhitzen von Thallium mit Jod entsteht Thalliumjodür, dies fällt auch aus Thalliumoxydulsalzlösung mit Kaliumjodid bei starker Verdünnung als citronengelber, aus concentrirter heisser Lösung als orange gelber Niederschlag aus: es gleicht in Schwerlöslichkeit in Wasser dem Chlorür und Bromür, noch schwerer ist es in Weingeist. Kaliumjodidlösung und Essigsäure löslich, bei 190° wird es scharlachroth, bei höherer Temperatur schmilzt es zu einem schwarzrothen Liquidum und erstarrt beim Erkalten zu einer rothen, krystallinischen, bald gelb werdenden Masse (Crookes, Carstanjen, Hebbeling). Mit Jod zusammen löst sich das Jodür in Aether, die Lösung scheidet nach und nach braune Prismen von Thalliumjodid aus (Nicklès). — Thalliumfluorür wird in farblosen, glasglänzenden Octaëdern und Würfeloctaëdern durch Lösen von Thalliumoxydulcarbonat in Flusssäure, Abdampfen der Lösung zur Trockne, Lösen des Rückstandes in Wasser und freiwilliges Verdunsten dieser wässerigen Lösung erhalten (Buchner).

Mit Sauerstoff bildet Thallium zwei Verbindungen, denen zwei Hydroxyde entsprechen:



Thalliumoxydul (Thalliummonoxyd),  $\text{Ti}_2\text{O}$ , ist die graue Schicht, mit der sich das Metall beim Liegen an der Luft bedeckt, das auch beim Erhitzen des Thalliumhydroxyduls unter Luftabschluss auf 100° entsteht; in letzterer Weise dargestellt ist es ein schwarzes, hygroskopisches Pulver, das bei etwa 300° schmilzt, sich leicht in Wasser unter Aufnahme desselben als Thalliumhydroxydul löst. Eine Lösung des letzteren erhält man bei abwechselndem Erhitzen des Metalls auf 100° und Eintauchen in Wasser, oder beim Mischen einer wässrigen Lösung von Thalliumoxydulsulfat mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd und Abfiltriren des gefällten Bariumsulfats; sie ist farblos, reagirt stark alkalisch und lässt nach genügender Concentration wasserhaltiges Hydroxydul in gelben, rhombischen Prismen auskrystallisiren,  $\text{Ti}.\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$  (Lamy, Willm).

Thalliumoxyd (Thalliumtrioxyd),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , bildet sich beim Schmelzen des Metalls in Sauerstoff unter Feuererscheinung, beim Erhitzen des Hydroxyds auf 100°, dann bei der elektrolytischen Zersetzung von angesäuertem Wasser bei Anwendung einiger Bunsen'schen Elemente, deren +Pol aus Thallium besteht, auf dem es sich ausscheidet ( $\text{Ti}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ ); es ist ein schwarzes, in Wasser und Alkalihydroxydlösung unlösliches Pulver, das mit Salzsäure Chlorid, mit heisser Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung Oxydulsulfat giebt (Lamy, Wöhler). Thalliumhydroxyd scheidet sich als braunes Pulver aus, wenn Thalliumchlorürlösung mit Natriumcarbonat- und Natriumhypochloritlösung gemischt wird, oder der siedenden Lösung von Thalliumchlorid Kalilauge oder Ammoniak zugesetzt wird:



Das abfiltrirte Hydroxyd verliert schon beim Trocknen Wasser und wird Anhydroxyd  $\text{TiO}.\text{OH}$ , bei 100 bis 115° wird es Oxyd, bei noch höherer Temperatur unter Sauerstoffverlust Oxydul (Willm, Strecker).

Beide Oxyde resp. Hydroxyde des Thalliums bilden mit Oxysäuren Salze von denen einige zu nennen sind:

a) Oxydulsalze, Thallosalze. Thalliumoxydulsulfat (Thalliosulfat),  $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = (\text{OTi})_2\text{SO}_4$ ; wird durch Lösen von Thallium in heisser

Schwefelsäure gebildet und krystallisirt aus der genügend concentrirten Lösung in rhombischen Prismen von 6·6 spec. Gew. aus; es schmilzt bei Rothgluth unter Luftabschluss unzersetzt, bei Luftzutritt aber zersetzt es sich in Schwefeldioxyd und Thalliumoxyd; 1 Th. löst sich bei 15° in 21·1 Th., bei 100° in 5·4 Th. Wasser (Crookes). — Thalliumoxydulnitrat (Thallonitrat),  $TlNO_3$ , =  $O Tl \cdot NO_2$ , krystallisirt aus der Lösung des Metalls in Salpetersäure nach genügender Concentration in mattweissen, rhombischen Prismen von 5·55 spec. Gew., schmilzt bei 205°, erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse; 1 Th. löst sich bei 18° in 9·37 Th., bei 107° in 0·17 Th. Wasser (Lamy). — Thalliumoxydulcarbonat (Thallocarbonat),  $Tl_2 CO_3$ , =  $(O Tl)_2 CO$ , krystallisirt aus einer mit Kohlendioxyd behandelten wässrigen Thalliumhydroxydullösung in glänzenden, monoklinen, ätzend schmeckenden und alkalisch reagirenden Prismen von 7·16 spec. Gew., schmilzt beim Erhitzen, geht bei hoher Temperatur unter Abgabe von Kohlendioxyd in Oxydul über; 1 Th. löst sich bei 18° in 19·1 Th., bei 100·8° in 4·4 Th. Wasser (Lamy).

b) Oxydsalze, Thallisalze. Thalliumoxydsulfat (Thallsulfat),  $Tl_2 (SO_4)_3 \cdot 7 H_2 O$ , scheidet sich beim Abdampfen einer Lösung von Thalliumhydroxyd in warmer verdünnter Schwefelsäure körnig krystallinisch oder blättrig aus, wird schon durch kaltes Wasser in braunes Hydroxyd zersetzt (Crookes, Strecker). — Thalliumoxydulnitrat (Thallinitrat),  $Tl(N O_3)_3 \cdot 8 H_2 O$ , scheidet sich aus der Lösung von Thalliumhydroxyd in concentrirter Salpetersäure nach einigen Tagen in farblosen, durchsichtigen, zertliesslichen Krystallen aus, die durch Wasser zersetzt werden (Strecker, Willm).

Mit Schwefel ist Thallium in zwei Verhältnissen verbunden bekannt:

$Tl_2 S$  Thalliumsulfür

$Tl_2 S_3$  Thalliumsulfid.

Das erstere ist der schwarze Niederschlag, den Wasserstoffsulfidgas aus einer alkalischen oder essigsäuren Lösung von Thalliumoxydulsalzen fällt, es wird auch beim Zusammenschmelzen des Metalls mit Schwefel unter Luftabschluss als glänzende, schwarze, blättrige Masse von 8 spec. Gew. erhalten, ist in Mineralsäuren leicht löslich; das gefällte oxydirt sich an der Luft zu Sulfat und wird beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrome zu Metall reducirt (Lamy, Carstanjen). Das zweite lässt sich durch Zusammenschmelzen des Metalls mit einem Ueberschuss von Schwefel als schwarze, amorphe Masse erhalten, die über 12° pechartig, fadenziehend, bei niedriger Temperatur hart, spröde und glasartig ist (Carstanjen).

## Silber. Argentum.

Ag. 108.

Silber ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes und sehr geschätztes Metall, das früh schon zu Schmucksachen und Verzierungen verwendet wurde und im Handelsverkehr als Tauschmittel von hoher Bedeutung war. Auf seine rein weisse Farbe beziehen sich die ältesten Namen desselben, hebräisch *Keseph*, dessen Wurzel bleich sein bedeutet, griechisch *ἄργεος* von *ἄργος*, weiss, woraus das lateinische Argentum geworden ist; die Alchemisten nannten es Luna oder Diana und bezeichneten es mit deren Symbol ☾. Es ist ziemlich verbreitet in der Natur, findet sich gediegen und in Verbindungen in einer Anzahl von Mine-

ralien, tritt aber selten in grösseren Massen auf, häufiger in kleinen, selbst sehr geringen Mengen und wird hüttenmännisch gewonnen.

Die ältesten Fundorte des Silbers waren nach Plinius in Indien, wo es die Sorianer gewannen; die ägyptischen Könige entnahmen ihr Silber den Bergwerken Nubiens und Aethiopiens, die Griechen gewannen es nach Xenophon in Attica, auch in Epirus. Am silberreichsten war aber wohl im Alterthume die spanische Halbinsel, das alte Tarschisch; erst waren es die dort wohnenden Phöniciëer, welche das Silber dem Mutterlande zuführten, später Carthager und Römer, welche es in grossen Mengen von dort nach allen Weltgegenden zum Austausch gegen Waaren brachten; der Silberreichthum Spaniens lieferte Hannibal die Hülfsmittel zur Kriegsführung gegen Rom. Im Mittelalter waren österreichische Gruben mit Silbererzen, namentlich die von Chemnitz und Kremnitz in Ungarn, von Joachimsthal in Böhmen, in Betrieb, berühmt waren sächsische Gruben, wie die zu Schneeberg und Annaberg, welche 1169 eröffnet worden sind. Auf den Silberreichthum der Sachsen im 15. Jahrh. muss man beim Lesen der meissnischen Bergchronik von P. Albinus (1590) ganz neidisch werden, denn nicht weniger als 10 Mill. Ctr. Silber im Werth von 16000 Mill. Gulden soll die Ausbeute der sächsischen Gruben in den ersten 79 Jahren gewesen sein. Weniger ergiebig waren die Gruben am Harz, die jedoch schon zu Kaiser Otto's Zeiten befahren wurden, sowie die in Schweden und Norwegen.

Nach der Entdeckung Amerikas steigerte sich die Silberproduction. Während in Mexico erst 30 bis 40 Jahre nach der Invasion des Cortez (1519) Silbergruben eröffnet wurden, fand Pizarro bei seinem Auftreten in Peru (1532) schon Silberbergwerke in Betrieb, aber keins derselben kam dem von Cerro de Potosi im südlichen Peru gleich, welches 1545 eröffnet sein soll. Im 16. Jahrh. war es wieder Mexico, welches den Silberreichthum mehrte, im 17. Jahrh. wurden Silbergruben zu Yauricocha (Pasco) im nördlichen Peru geöffnet und lieferten viel Silber. Ueberhaupt nahm die Silbergewinnung in Amerika stets zu bis 1809, wo die politischen Bewegungen eintraten, welche schliesslich die Trennung Mexicos vom Mutterlande bewirkten und Peru und Chile zu freien Republiken machten. Von 1821 an hob sich der Silberertrag der südamerikanischen Gruben wieder bis zur neuesten Zeit, wo ausserdem die Staaten Californien und Nevada ungeheure Mengen Silber liefern. Allein die Silberminen der amerikanischen Union gaben 1861 Silber im Werth von 0·8 Mill. Mark, 1870 schon aber im Werth von 48 Mill., 1875

von 232 und 1879 von 240 Mill. Mark, dazu kommt das Silber aus den übrigen amerikanischen Staaten (Mexico, Peru, Chile) von 1879 im Werth von 130 Mill. Mark, das sind zusammen etwa 92 Proc. der jährlichen Gesamtsilberproduction aller civilisirten Länder, welche gegenwärtig zu etwas über 400 Mill. Mark an Werth geschätzt wird.

Gediegen kommt das Silber meistens in Gemeinschaft mit Silbererzen auf Gängen im Gneiss, Granit, Syenit, auch im Quarz, Kalkspath und Flussspath, nur selten in Lagern vor, es erscheint haar-, draht-, baumförmig, moosartig und verstrickt im Gestein eingesprengt oder auf demselben aufgewachsen, ist aber nie ganz rein, sondern enthält meistens kleine Mengen von Kupfer, Eisen und Gold, es findet sich in Sachsen bei Freiberg, Schneeberg, Annaberg, in Böhmen bei Johanngeorgenstadt und Joachimsthal, auf dem Harz bei Andreasberg, in Norwegen bei Kongsberg, am Ural, in Mexico und Chile. Das Silber von Kongsberg ist quecksilberhaltig, enthält zum Theil neben Gold auch Platin; ein am Ural vorkommendes Gold wird mit dem Namen Elektrum bezeichnet, wegen seines grossen Silbergehalts von dem sonst gefundenen gediegenen Gold unterschieden; mehrere Silberamalgame mit 26 bis 86 Proc. Silber sind in Rheinbaiern, Almaden in Spanien, Chile u. a. O. gefunden.

Mehr als gediegenes Silber finden sich Silberverbindungen als Mineralien, von denen die wichtigeren folgende sind: Silberglanz (Silberglaserz),  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; Silberkupferglanz,  $\text{M}_2\text{S}$  ( $\text{M} = \text{Ag, Cu}$ ); Miargyrit,  $\text{AgSbS}_2$ ; dunkles Rothgültigerz,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  und lichtes Rothgültigerz,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ; Schwarzgültigerz,  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ; Sprödglasserz,  $6\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; Polyargit,  $12\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; Polybasit,  $9\text{M}_2\text{S} \cdot \text{R}_2\text{S}_3$  ( $\text{M} = \text{Ag, Cu}$ ;  $\text{R} = \text{Sb, As}$ ); Silberhornerz,  $\text{AgCl}$ . Zu den selteneren Silbermineralien zählen Antimonsilber,  $\text{Ag}_n\text{Sb}$  ( $n = 2, 3, 6, 18$ ); Tellursilber,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ; Selsilber,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; Bromargyrit,  $\text{AgBr}$ ; Jodargyrit,  $\text{AgJ}$ ; isomorphe Mischungen von Silberchlorid und Silberbromid heissen Embolith.

Ausser in diesen eigentlichen Silbermineralien ist das Metall in geringer Menge, und fast wohl immer als Sulfid, in einigen anderen, in grosser Menge vorkommenden Mineralien enthalten, z. B. im Bleiglanz (S. 385), Kupferkies, Kupferglanz und Buntkupfererz (0.02 bis 1.1 Proc.), in der Zinkblende, dem Galmei, in den Fahlerzen, Verbindungen der Sulfide des Kupfers, Silbers, Quecksilbers, Zinks, Arsens und Antimons in wechselnden Verhältnissen; alle diese Mineralien liefern bei ihrer Verhüttung neben dem Hauptmetall auch etwas Silber, ja das in Deutschland gewonnene wird nur aus Bleiglanz und Kupferkiesen abgechieden.



Trotz der Unlöslichkeit des Silbers und seiner natürlich vorkommenden Verbindungen in Wasser kommt es doch spurenweis im Meerwasser vor, wahrscheinlich als Chlorid, weil sich dies in Kochsalzlösung etwas löst. Dies Vorkommen war schon Proust 1787 bekannt, Malaguti, Durocher und Sarzeaud fanden in 100 l Meerwasser 1 mg Silber, Field wies es im Seesalz nach und bemerkte, dass kupferne Beschläge von lange in See gewesenen Schiffen durch Legirung mit dem durch Kupfer aus dem Wasser niedergeschlagenen Silber silberreicher geworden seien. Auch im Pflanzen- und Thierorganismus ist öfter Silber nachgewiesen worden, so von Malaguti, Durocher und Sarzeaud in mehreren Fucusarten, in der Asche von Landpflanzen, in der Ochsenblutasche, von Forchhammer in *Pocillopora alaicornis*.

Silber wird gewöhnlich als ein einwerthiges Element angesehen, nach Wislicenus aber ist es zweiwerthig. Es spricht dafür die Existenz von Silberoxydul, von Silberverbindungen des Acetylens (I. 157), sowie von Silberbromid- und Silberjodidnitraten, deren Zusammensetzung nur bei Annahme einer Bivalenz des Silbers einzusehen ist:

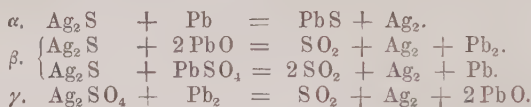


Uebrigens spricht auch der Parallelismus der ersten beiden Verbindungen des Silbers mit den ihnen isomorphen des Kupfers dafür (s. Kupfer).

Selten sind die Silbererze so reich an gediegenem Silber, dass man es daraus einfach ausschmelzen könnte. Daher sucht man das darin enthaltene, oder das aus darin vorkommenden Verbindungen reducirte Silber dadurch zu gewinnen, dass man es mit Blei legirt, oder mit Quecksilber amalgamirt und aus solcher Legirung resp. solehem Amalgam es wieder abscheidet. Noch häufiger aber wird das überwiegend in den Erzen vorkommende Silbersulfid in Chlorid oder Sulfat übergeführt, beide werden mit geeigneten Lösungsmitteln den Erzen entzogen und aus den Auszügen das Silber durch Kupfer gefällt. Die Gewinnungsmethoden des Silbers sind sehr verschieden.

1) Silberextraction mit Blei. Diese Methode der Silbergewinnung beruhet auf einer Zersetzung von Silbersulfid

bei seinem Zusammenschmelzen mit Blei in Bleisulfid und Silber ( $\alpha$ ), auf einer Zersetzung desselben beim Zusammenschmelzen mit den beim Rösten von Bleisulfid entstehenden Bleioxyd und Bleisulfat in Schwefeldioxyd und Silber ( $\beta$ ), sowie auf der Zersetzung des beim Rösten von Silbersulfid entstehenden Silbersulfats beim Zusammenschmelzen mit Blei in Bleioxyd, Schwefeldioxyd und Silber:



Diese Processe finden bei der Gewinnung des Bleis aus silberhaltigem Bleiglanz durch Röstarbeit statt, wobei Blei, Bleioxyd und Bleisulfat auftreten, sie zerlegen das vorhandene Silbersulfid, resp. das aus ihm entstandene Silbersulfat in der angegebenen Weise, es entsteht ein silberhaltiges Werkblei (S. 386). Dieselben Processe finden bei der Verarbeitung silberhaltiger Kupfererze statt, wenn sie wiederholt abwechselnd geröstet und mit Blei zusammengeschmolzen werden; da Silber grössere Verwandtschaft zum Blei besitzt als Kupfer, so wird hierbei ein ziemlich kupferfreies, aber silberhaltiges Werkblei gewonnen. Aus dem in einer oder der anderen Weise erhaltenen Werkblei wird nun das Silber direct, oder nach vorhergehendem Anreichern mit Silber durchs Pattinsoniren (S. 391), gewonnen:

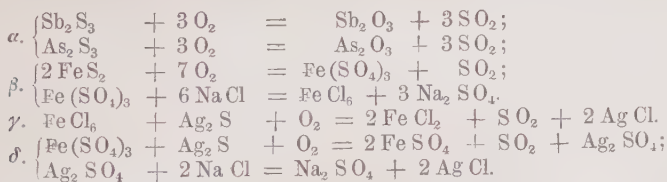
a) Durch Treibarbeit. Das ist die älteste, schon von Strabo und Plinius erwähnte Methode, die darauf beruht, dass Blei beim Schmelzen und Erhitzen unter Luftzutritt sich oxydirt, Silber nicht. Auf einem mit Mergel ausgeschlagenen flachen, in der Mitte etwas vertieften Heerd eines runden Gebläse-Flammofens, den Treibheerd, wird das Werkblei unter Regulirung der darauf einwirkenden Gebläseluft erhitzt; es schmilzt, zuerst bildet sich ziemlich unreines Bleioxyd, der Abstrich, der abgenommen wird, dann entsteht reine Glätte, die grösstentheils seitwärts am Heerde abgezogen wird, zum kleinen Theil in den porösen Heerd eindringt. Ist das Blei fast ganz oxydirt, so überzieht sich das auf der Heerdsohle zurückgebliebene Silber mit einer dünnen regenbogenfarbigen Haut, die abwechselnd entsteht und verschwindet und endlich zerreisst, so dass die glänzende Oberfläche des Silbers hindurchblickt, der Silberblick erscheint (S. 391). Dies Blicksilber wird meistens durch nochmaliges Erhitzen an der Luft von anderen oxydirbaren Metallen befreit.

b) Durch Extraction mit Zink nach Parkes Verfahren (S. 392). Das dabei entstehende silberhaltige Zink wird in Retorten erhitzt, wobei Zink abdestillirt und Silber hinterbleibt; dies wird aber gewöhnlich noch zur Reinigung von anderen Metallen mit etwas Blei zusammengeschmolzen auf dem Treibheerde abgetrieben, wobei die entstehende Bleiglätte die fremden Metalloxyde aufnimmt und reines Silber hinterbleibt. Stellenweis wird auch das silberhaltige Zink mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure erwärmt, worin sich nur das Zink als Chlorid resp. Sulfat löst, Silber ungelöst bleibt. Oder

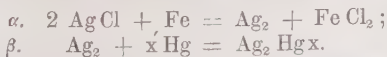
es wird über das bis zum Rothglühen erhitzte silberhaltige Zink überhitzter Wasserdampf fortgeleitet, wobei sich Zink oxydirt, Silber nicht (Cordurié).

2) Silberextraction mit Quecksilber. Diese Methode der Silbergewinnung beruhet darauf, dass die in den Erzen vorkommenden Silberverbindungen sich in Silberchlorid umwandeln lassen, dies durch Eisen oder Quecksilber zu metallischem Silber reducirt wird und letzteres gemeinschaftlich mit etwa schon ursprünglich in den Erzen enthaltenem Silber leicht mit Quecksilber ein Amalgam bildet, aus welchem beim Erhitzen Quecksilber abdestillirt und Silber zurückbleibt. Auf zweierlei Weise ist nach dieser Methode Silber zu gewinnen:

a) Nach dem europäischen Amalgamationsverfahren. Es wurde 1780 bis 1785 vom Bergrath von Born in Schemnitz (Ungarn), kurze Zeit nachher verbessert von Gellert in Freiberg (Sachsen) eingeführt, bald an mehreren Orten befolgt, am längsten bis 1858 in Freiberg, ist seit der Zeit aber durch billigere Extractionsmethoden des Silberchlorids (s. unten) in Europa ganz verdrängt worden. Die neben Silbersulfid auch Schwefelkies, sowie Sulfide von Kupfer, Arsen und Antimon enthaltenden Erze wurden zerkleinert mit 10 Proc. Kochsalz gemengt an der Luft erhitzt, geröstet. Dabei entwichen Arsen und Antimon als Trioxyde, welche in besonderen Räumen aufgefangen wurden, neben Schwefeldioxyd ( $\alpha$ ): aus dem Schwefelkies entstand Eisenoxysulfat, das sich mit Kochsalz in Natriumsulfat und Eisenchlorid zersetzte ( $\beta$ ); letzteres aber gab sein Chlor theilweis an das Silber des Silbersulfids ab, wobei neben Eisenchlorür Schwefeldioxyd entstand ( $\gamma$ ). Gleichzeitig aber wurde das Eisenoxysulfat direct mit Silbersulfid zu Eisenoxysulfat reducirt und neben Schwefeldioxyd Silbersulfat gebildet, das auch mit dem Kochsalz sich in Natriumsulfat und Silberchlorid umsetzte ( $\delta$ ):



Die braunen Röstrassen, die alles Silber als Chlorid enthielten, wurden gemahlen und mit Wasser zum Brei vermischt mit Eisengranalien versetzt in die Amalgamirfässer gebracht. Diese wurden in rotirende Bewegung versetzt, wobei sie in einer Minute etwa 20 Umdrehungen um ihre Axe machten. Nach etwa 16 Stunden war alles Silberchlorid durch Eisen zu Silber reducirt. Dann wurde dem Inhalt der Fässer Quecksilber zugesetzt und bei abermals fünf bis sechsständiger Drehung der Fässer alles reducirte Silber in Amalgam verwandelt:



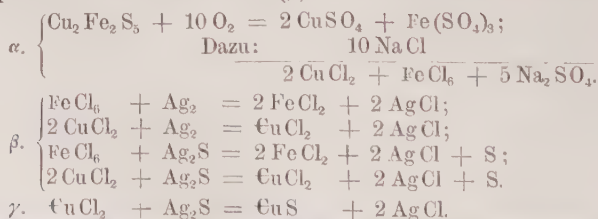
Nach beendeter Rotation sammelte sich das Silberamalgam in den Fässern am Boden; es wurde aus sämtlichen Fässern in einen Trog abgelassen, hier mit Wasser abgespült, in zwillichene Säcke gegossen und gepresst, in denen sich das Amalgam concentrirte, überschüssiges Quecksilber abtropfte.

Das in den Säcken zurückgebliebene feste Amalgam (84 Hg, 11 Ag, etwa 3.5 Cu) wurde unter eisernen, mit Wasser abgesperrten Glocken auf eisernen

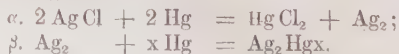
Tellern liegend durch aussen um die Glocke angelegtes Kohlenfeuer ausgeglühet, das dabei entweichende Quecksilber in dem die Glocke absperrenden Wasser verdichtet und ohne grossen Verlust wieder gewonnen, das Silber aber blieb nebst etwas beigemengtem Kupfer auf dem Teller zurück (Tellersilber). Zur weiteren Reinigung wurde es in Graphittiegeln mit Kohlenpulver bestreut noch einmal umgeschmolzen, aber das dabei erhaltene Raffinatsilber war nicht kupferfrei und musste zu dessen Entfernung meistens noch mit Blei gemischt abgetrieben werden, wobei das Kupfer als Oxyd in die Glätte ging.

b) Nach dem amerikanischen Amalgamationsverfahren. Es wurde 1557 von Bartolomeo de Medina in Mexico versucht, ist dort seit 1566 im Grossen ausgeführt, wurde auch in Peru eingeführt und 1586 durch Corio de Leca dadurch verbessert, dass er zur Zersetzung des Silberchlorids nicht Quecksilber, sondern Eisen verwandte. In Deutschland fand das verbesserte Verfahren Eingang, nicht in Amerika, wo noch jetzt in Mexico, Peru und Chile nach dem ursprünglichen Verfahren gearbeitet wird. Die daselbst vorkommenden Erze enthalten ausser etwas gediegenem Silber und Silberhornerz vorzüglich Silberglanz, Rothgültigerz und Fahlerze (S. 438). Sie werden in Mühlen gepocht, mit Wasser zu feinstem Schlamm zerrieben. Dieser wird mit 3 bis 5 Proc. Kochsalz gemengt auf einen mit Steinplatten belegten Hof ausgebreitet. Nach einigen Tagen wird ihm Magistral (etwa 1 bis 3 Proc.) zugesetzt, d. i. gerösteter und fein zerriebener Kupferkies, man lässt es durch Maulthiere in den Schlamm eintreten und setzt darauf noch in kleinen Portionen etwa die 6fache Menge des im Erz enthaltenen Silbers an Quecksilber zu (Incorporation). 2 bis 5 Monate hindurch wird nun ein um den anderen Tag das Durchtreten des Schlammes (Quickbreis) fortgesetzt; dann wird er in ausgemauerten Cisternen mit Wasser verwaschen, dadurch das schwere Amalgam von der Gangart befreit und dies durch Pressen in zwillichen Säcken von überschüssigem Quecksilber getrennt. Endlich wird das etwa 15 bis 20 Proc. Silber enthaltende Amalgam in Tiegeln gepackt in geschlossenen Räumen erhitzt, wobei das verdampfende Quecksilber wieder gewonnen wird und ein nach dem Erkalten sehr poröses Silber im Tiegel zurückbleibt.

Die hierbei stattfindenden Processe sind nicht genau bekannt, wahrscheinlich aber folgende: Magistral, gerösteter Kupferkies, ist im Wesentlichen Kupfersulfat und Eisenoxysulfat, beide zersetzen sich mit Kochsalz im Schlamm in Kupferchlorid, Eisenchlorid und Natriumsulfat ( $\alpha$ ). Beide Chloride werden sowohl durch im Erz enthaltenes Silber, als auch durch das darin vorkommende Silbersulfid zersetzt, es entstehen Eisen- und Kupferchlorür, Silberchlorid, event. Schwefel ( $\beta$ ). Auch das Kupferchlorür wirkt noch weiter auf Silbersulfid, bildet damit Kupfersulfür und Silberchlorid ( $\gamma$ ):



Sämmtliches gebildete Silberchlorid aber wird in Kochsalzlösung gelöst, aus dieser Lösung das Silber durch Quecksilber reducirt, und während letzteres in Quecksilberchlorür übergeht wird ersteres von überschüssigem Quecksilber in Amalgam übergeführt:





Das amerikanische Amalgamationsverfahren kostet viel Zeit, viel Quecksilber, das als Quecksilberchlorür im Schlamm bleibt, aber wenig Brennmaterial, wenig Arbeit; das europäische führte rascher zum Ziele, erforderte zwar viel Brennmaterial zum Erzrösten, aber kostete nur sehr wenig Quecksilber.

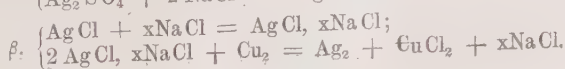
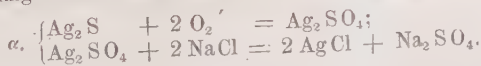
In Nordamerika finden sich im Washoe-Districte, der seit 1860 ausgebeutet wird, Silbererze, von denen die reicheren nach dem europäischen, die ärmeren nach einem dem amerikanischen ähnlichen Verfahren verarbeitet werden. Die hauptsächlich gediegenes Silber enthaltenden Erze werden gemahlen in einer eisernen Pfanne mit Quecksilber und heissem Wasser behandelt und nur zuweilen wird auch Kochsalz und Kupfersulfat zugesetzt, denn sie sind meistens unnöthig, da vorhandenes Silbersulfid auch durch Eisen bei Gegenwart von Quecksilber zersetzt wird. Zusatz kleiner Mengen von Natrium zum Quecksilber befördert seine Wirkung.

3) Hydrometallurgische Silbergewinnung. Sie ist seit 1856 in Europa in Aufnahme gekommen, hat längst die alten Extractionsmethoden verdrängt und wird in verschiedener Weise ausgeführt:

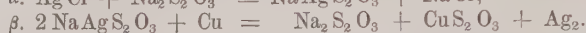
a) Ziervogel's Verfahren. Gründet sich auf die Umwandlung der Sulfide des Kupfers, Eisens und Silbers beim Rösten in Sulfate, auf die des Kupfer- und Eisensulfats beim Schmelzen in Oxyde, auf die Löslichkeit des unzersetzt gebliebenen Silbersulfats in heissem Wasser und seine Zersetzung durch Kupfer unter Abscheidung von Silber. Es wird bei arsen- und antimonfreien silberhaltigen Kupfererzen angewandt. Diese werden gepocht, geröstet, darauf bei Luftabschluss, später bei Zutritt von Luft mit Kohle zusammengeschmolzen und endlich in Flammöfen erbitzt, wobei Kupferoxyd, Eisenoxyd und Silbersulfat gebildet werden. Letzteres wird der erkalteten Masse mit heissem Wasser entzogen, aus den geklärten Auszügen mit Kupfer das Silber gefällt und aus der Lösung als Nebenproduct Kupfersulfat gewonnen.

Für arsen- und antimonhaltige Erze ist dieses Verfahren nicht anwendbar, weil sich bei ihrem Rösten Silberarsenit und Silberantimonit bilden, welche in Wasser unlöslich sind, sich also der Röstmasse nicht mit heissem Wasser entziehen lassen.

b) Augustin's Verfahren. Gründet sich auf die Bildung eines in Wasser löslichen Silbernatriumchlorids beim Uebergiessen von Silberchlorid mit heisser Kochsalzlösung und auf die Zersetzung desselben in seiner Lösung durch Kupfer unter Abscheidung von Silber. Es wird besonders im Mannsfeld'schen bei der Gewinnung des Silbers neben der von Kupfer aus Kupferschiefer ausgeführt, kann auch bei arsen- und antimonhaltigen Erzen angewandt werden, welche Sulfide von Kupfer, Eisen und Silber enthalten. Nachdem solche Erze erst für sich geröstet, dabei ihre Sulfide in Sulfate, die Sulfate des Kupfers und Eisens theilweis auch in Oxyde übergeführt worden sind, wird die Röstmasse noch einmal mit Kochsalz gemeugt geröstet, wobei das entstandene Silbersulfat sich mit dem Kochsalz in Silberchlorid und Natriumsulfat umsetzt (α). Durch Ausziehen der gerösteten Masse mit heisser Kochsalzlösung wird das Silberchlorid gelöst, aus der geklärten Natrium-silberchloridlösung das Silber durch Kupfer ausgefällt und nebenbei noch aus der dabei entstehenden Kupferchlorürlösung durch Eisen das Kupfer wieder abgeschieden (β):



Statt des Kochsalzes verwenden Hauer und Patera Natriumthiosulfat zur Extraction des Silberchlorids, was deshalb vorthellhaft ist, weil die Lösung desselben nicht erwärmt zu sein braucht; auch hier wird durch Kupfer das Silber aus der Lösung gefällt:



c) Claudet's Verfahren. Seit mehreren Jahren wird Silber aus Kieſrückſtänden der Schwefelsäurefabriken gewonnen, welche mit Kochsalz gemengt beim Erhitzen Kupferchlorid geben, das ihnen hinterher mit verdünnter Salzsäure entzogen wird. Die ersten Auszüge enthalten auch Silber als Natriumsilberchlorid. Zu diesen silberhaltigen Auszügen wird eine nach vorhergegangenen Versuchen festgestellte Menge Zinkjodid gesetzt, so dass sie nur das zuerst fallende Silber, nicht auch das Kupfer als Jodür fällt. Das Silberjodid wird dann abfiltrirt, zur Entfernung von etwas beigemengtem Kupferchlorür mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im feuchten Zustande mit Zinkblech erhitzt, wobei metallisches Silber und Zinkjodid entstehen.

Nach Gibbs werden schwach silberhaltige Kupfersalzlösungen mit Wasserstoffsulfid behandelt, wobei das Silber grösstentheils in den ersten Antheilen des ausscheidenden Kupfersulfids enthalten ist. Dies wird abfiltrirt und auf Silber verarbeitet, aus dem Filtrat aber durch Eisen das Kupfer ausgeschieden.

Alles in der einen oder anderen Weise auf den Hütten dargestellte Silber enthält noch fremde Metalle, die sich daraus durch das Feinbrennen fast ganz entfernen lassen. Enthält es nur Blei, oder dieses vorzugsweise, so ist das Feinbrennen nur ein fortgesetztes Treiben, das in Testen, Schalen, oder in mit Knochenasche ausgefütterten Tiegeln vor dem Gebläse vorgenommen werden kann. Enthält es dagegen hauptsächlich Kupfer, so wird es mit Blei zusammen legirt abgetrieben, wobei eine kupferoxydhaltige Bleiglätte entsteht und sich in den Heerd zieht. 100 Th. Blicksilber geben etwa 96·8 Th. Brand- oder Feinsilber mit 99·9 Proc. Silber.

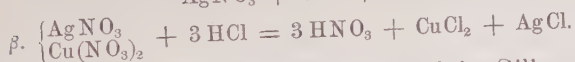
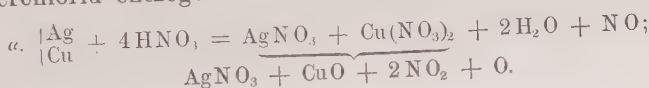
Reines Silber, wie es zur Darstellung von Silberpräparaten gebraucht wird, lässt sich aus einem in besonderen Silberschmelzen dargestellt werdenden Feinsilber, sowie aus Münzsilber und Silberwaaren erhalten, von denen die beiden letzteren neben grösseren Mengen Kupfer auch wohl etwas Gold, Blei und Zinn enthalten. Meistens wird aus ihnen erst Silberchlorid dargestellt und dies zu Silber reducirt, seltener aus Lösungen gewisser Silbersalze das Metall gefällt.

1) Reines Silber aus Silberchlorid. Zur Gewinnung des letzteren löst man Feinsilber in verdünnter reiner Salpetersäure, wobei etwa vorhandenes Gold ungelöst bleibt, Silbernitrat sich unter Wasserbildung und Entwicklung von Stickoxyd löst, letzteres durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft sich in Stickstoffdioxidgas verwandelt ( $\alpha$ ). Man verdampft die durch Absetzen geklärte, event. durch ein Asbestfilter filtrirte Lösung in einer Porcellanschale zur Trockne, erhitzt das zurückgebliebene

Silberniträt bis zum Schmelzen, um aus etwa vorhandenen Spuren von Platinnitrat in Wasser unlösliches Oxyd zu bilden, löst den erkalteten Rückstand in wenig Wasser, verdünnt die Lösung mit 30 Th. Regenwasser und fällt daraus mit etwas überschüssiger Salzsäure alles Silber als Chlorid ( $\beta$ ). Dies wird nach dem Absetzen abfiltrirt, erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und zerrieben:

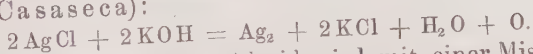


In gleicher Weise ist Silberchlorid aus Münzsilber und Silberwaaren darzustellen. Die Lösung derselben enthält neben Silberniträt auch Kupferniträt, letzteres wird schon nach dem Abdampfen der Lösung beim Schmelzen des Rückstandes zum Theil in Kupferoxyd zersetzt, das sich hinterher nicht in Wasser löst ( $\alpha$ ); bleibt es aber unzersetzt und löst sich mit dem Silberniträt in Wasser auf, so scheidet sich durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung doch reines Silberchlorid aus, dem durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser alles anhängende gelöste Kupferchlorid entzogen werden kann ( $\beta$ ):



Aus dem so erhaltenen Silberchlorid ist Silber zu reduciren:

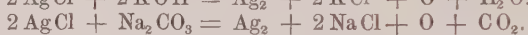
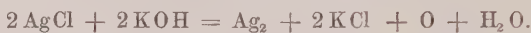
a) Durch Kalilauge und Zucker, wobei Silber, Natriumchlorid, Wasser und Sauerstoff entstehen, letzterer Zucker oxydirt (Levol, Casaseca):



Das noch feuchte Silberchlorid wird mit einer Mischung von gesättigter wässriger Milchzuckerlösung und Kalilauge bei 80° digerirt, bis sich eine Probe des reducirten Metalls vollständig in verdünnter Salpetersäure löst. Dies wird gesammelt, erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser und Ammoniaklösung abgewaschen, getrocknet und entweder für sich, oder unter Zusatz von etwas calcinirter Soda und Borax geschmolzen. Die Mischung von Milchzuckerlösung und Kalilauge muss durchaus eisen- und kupferfrei sein; deshalb wird sie vorher erst mit etwas Kaliumhydrosulfidlösung versetzt, um event. Eisensulfür und Kupfersulfid zu fällen, dann hinterher mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, um den Ueberschuss von Kaliumhydrosulfid unter Abscheidung von Silbersulfid fortzuschaffen ( $\text{KSH} + \text{Ag}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{KOH}$ ) (Stas).

Anstatt des Milchzuckers ist auch Rohrzucker zur Reduction anzuwenden (Bolley), auch Traubenzucker. Man kocht das Silberchlorid mit einer Lösung von 1 Th. Traubenzucker und 1 Th. Natriumcarbonat in 3 Th. Wasser (Böttger), oder löst es in Ammoniaklösung und tropft die Lösung in eine klare siedende Lösung von 5 Th. Traubenzucker und 15 Th. Natriumcarbonat in 200 Th. Wasser, ohne dass dabei das Sieden unterbrochen wird (Brunner).

b) Durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden, Alkalicarbonaten und alkalischen Erden, wobei Silber und Chloride unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Wasser resp. Kohlendioxyd entstehen:



Die von Gay-Lussac zuerst angegebene, in der Pariser Münze lange ausgeführte Reduction mit Kalk (100 Th. AgCl, 20 Th. CaO, 42 Th. Kohle) ist nicht empfehlenswerth, weil dabei stets etwas kiesel säure- und eisenhaltiges Silber erhalten wird (Stas); die Reduction mit Alkalihydroxyd ist unbequem, weil dasselbe bei seiner hygroskopischen Beschaffenheit sich nicht gut mit Silberchlorid mischen lässt; bequem ist die Reduction mit Soda auszuführen. Man mischt 1 Th. zerriebenes Silberchlorid mit 1 bis 2 Th. calcinirter Soda, setzt 0.1 Th. Salpeter, namentlich bei Anwesenheit organischer Stoffe, zu, ferner als Flussmittel und zur Bildung einer flüssigen Schlacke etwa 0.1 Th. Boraxpulver und trägt das Gemisch in kleinen Portionen in einen rothglühenden hessischen Tiegel, in dem sich etwas calcinirte Soda befindet. Bei jedesmaligem Eintragen der Mischung findet ein Aufschäumen der Schmelze statt, weshalb der Tiegel geräumig genug sein muss; ist endlich Alles eingetragen, so wird die Schmelze so stark geglühet, dass sich Natriumchloriddämpfe entwickeln, dann lässt man erkalten. Das Silber ist vollständig zu einem Regulus unter der Schlacke zusammen geflossen und kann nach dem Zerschlagen des Tiegels von der Schlacke leicht getrennt werden.

c) Durch Glühen mit Kohle oder Colophonium. Ein inniges Gemenge von 2 Th. Silberchlorid und 1 Th. Holzkohlenpulver (Wittstein), oder von 3 Th. Silberchlorid und 1 Th. Colophoniumpulver (Mohr), wird in einem bedeckten Tiegel zuerst mässig erhitzt, wobei das Harz mit einer durch Wasserstoffchlorid grün gefärbten Flamme verbrennt, dann stärker, zuletzt bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt, was durch Zusatz von etwas Borax befördert wird. Vorzüge besitzt dieses Ver-



fahren vor den beiden vorher angegebenen nicht; die Reduction des Silberchlorids erfolgt hierbei nicht durch Kohle, sondern durch den Wasserstoff der letzteren resp. des Colophoniums.

d) Durch Zink oder Eisen. Das in einer Porcellanschale oder einem Porcellantiegel geschmolzene Silberchlorid wird mit mässig concentrirter Salzsäure übergossen und dazu ein Stück Zink gelegt, es entstehen Silber und Zinkchlorid, von denen ersteres ungelöst bleibt, letzteres sich löst:



Nach beendeter Reduction, welche nach Tommasi nicht durch den aus Salzsäure durch Zink frei werdenden Wasserstoff, sondern durch das Metall erfolgt, lässt sich das poröse Silber aus dem Gefässe leicht herausnehmen, es wird mit einem Pistill zerrieben, erst mit verdünnter Salzsäure digerirt, um ihm beigemengtes Zink zu entziehen, wenn Wasserstoffgasentwicklung nicht mehr bemerkbar ist mit reinem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen unter Zusatz von Borax und Salpeter geschmolzen. Gröger reducirt das Silber aus einer ammoniakalischen Lösung des Silberchlorids durch Zink.

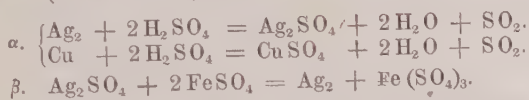
e) Durch Elektrolyse. Man bringt das noch feuchte Silberchlorid in Wasser vertheilt in einen unten mit Thierblase verschlossenen Glascylinder, stellt ihn vertikal auf eine unter Wasser befindliche Zinkplatte, von der ein Silber- oder Platindraht in das Wasser des Cylinders geleitet wird (Fischer); es wird ein galvanischer Strom erregt, namentlich wenn das Wasser mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist (1:60) und durch denselben das Silberchlorid in seine Elemente zersetzt; nach allerdings längerer Zeit ist das Silberchlorid im Cylinder ganz in Silber verwandelt. — Oder man zersetzt das in einem Porcellantiegel geschmolzene Silberchlorid nach dem Erkalten durch den galvanischen Strom zweier Bunsen'schen Elemente, wobei der als —Pol dienende Platindraht das Silberchlorid berühren muss, der als +Pol dienende in verdünnter Schwefelsäure eintaucht, welche den Tiegel fast erfüllt (Bolley). — Oder man bringt das feuchte Silberchlorid in ein kupfernes Schälchen, das aussen mit Wachs so überzogen ist, dass nur in der Mitte des Bodens ein runder Fleck frei ist, und stellt sie auf eine Scheibe von amalgamirtem Zink, die sich in einem Becherglase befindet. Giesst man nun in das Becherglas soviel verdünnte Schwefelsäure (1:11), dass sie etwa 5 cm hoch über der Schale steht, so wird bei dem unmittelbaren Berühren der kupfernen Schale mit dem Zink ein galvanischer Strom rege und durch ihn innerhalb 1 bis 2 Tagen alles Silberchlorid in der Schale in Silber umgewandelt sein (Brunner). — Man taucht in das in einer Platin-

oder Silberschale befindliche, mit angesäuertem Wasser versetzte Silberchlorid einen porösen Thoneylinder, in dem sich das gleichfalls mit schwefelsäurehaltigem Wasser bedeckte Zink befindet und setzt die Schale mit dem Zink durch einen Leitungsdraht in Verbindung. Das Chlorid wird leicht zersetzt (Priwoznik).

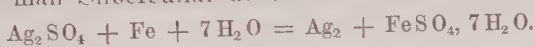
2) Reines Silber aus Oxysilbersalzen. Da aus Lösungen gewisser Silbersalze auch bei Anwesenheit von Kupfersalzen reines Silber zu reduciren ist, so lässt sich hierzu Münzsilber verwenden. Es wird seine Lösung in verdünnter Salpetersäure in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Zersetzung von etwa vorhandenem Platinnitrat geschmolzen und der erkaltete Rückstand, welcher neben Silbernitrat auch Kupfernitrat und wohl etwas Kupferoxyd enthält, in Ammoniaklösung gelöst. Die durch Absetzen geklärte blaue Lösung wird mit Wasser verdünnt, so dass sie 2 Proc. Silber enthält. Darauf wird sie siedend mit Ammoniumsulfidlösung bis zur Entfärbung versetzt und gut verschlossen 48 Stunden stehen gelassen, wobei etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Silbers krystallinisch ausscheidet. Aus der davon abgegossenen wieder blau gewordenen Lösung fällt beim Erwärmen auf 60 bis 70° der Rest des Silbers unter Entfärbung aus. Sämmtliches Silber wird dann durch Decantiren mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, mehrere Tage noch mit concentrirter Ammoniaklösung hingestellt, darauf mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit 5 Proc. Borax und etwas Natriumnitrat geschmolzen (Stas). Hierbei lösen sich die Nitate des Silbers und Kupfers in Ammoniaklösung als Silber- und Kupferoxyd-Ammoniak; das Ammoniumsulfid verwandelt einen Theil des letzteren in Kupferoxydulammoniak und dieses wieder zersetzt sich mit dem Silberoxydammoniak in Silber, auflösliches Kupferoxydammoniak und Ammoniak.

Auch durch Zersetzung von Silbersulfat mit Eisenoxydulsulfat ist reines Silber zu erhalten. Da Kupfersulfat hierbei nicht zersetzt wird, Bleisulfat in mässig concentrirter Schwefelsäure wenig löslich ist, so lässt sich hierzu recht gut kupfer- und bleihaltiges Silber, also auch Münzsilber verwenden. Es werden 3 Th. desselben in heisser concentrirter Schwefelsäure gelöst; man giesst die noch heisse Lösung in 14 bis 15 Th. auf 130° erhitzte Schwefelsäure von 1·7 spec. Gewicht, lässt das in dieser Mischung etwa ausscheidende Bleisulfat absetzen, giesst die nach wenigen Minuten klare heisse Flüssigkeit ab und sammelt das bei ihrem Erkalten ausscheidende Silbersulfat (a). Dies trägt man in 15 Th. heisse wässrige Eisenvitriollösung von 1·12 bis 1·27 spec. Gew., wobei sich Silber als dichtes Pulver

abscheidet, Eisenoxydsulfat gelöst bleibt ( $\beta$ ). Das Silber wird von der Flüssigkeit getrennt und nach dem Abwaschen mit Wasser getrocknet (Gutzkow):



Es ist nicht zu empfehlen das Silber aus Silbernitratlösung durch Eisenvitriol zu reduciren, da es eisenhaltig wird, wohl aber kann man Silbersulfat durch Eisen zersetzen:



Man muss das Eisen allmählig zu dem mit Wasser zum Brei angeriebenen Silbersulfat bringen und dabei den Zeitpunkt abpassen, wo das Silber nahezu vollständig ausgefällt ist, das Kupfer gelöst bleibt, wenn überhaupt dies dem Silbersulfat noch beigemischt war. Die Reduction geht ohne weitere Erwärmung vor sich, und die geringen Verunreinigungen, welche durch das Eisen in das Silber kommen, gehen bei einem späteren Schmelzen desselben mit Borax und Salpeter in die Schlacke (Flückiger).

Silber ist im compacten Zustande sehr weiss und glänzend, aus Lösungen seiner Salze reducirt ein dunkel- bis mattgraues, amorphes Pulver, speciell durch organische Stoffe reducirt körnig-pulvrig, zuweilen auch als glänzender Metallspiegel auf den Gefässwandungen niedergeschlagen, aus geschmolzenem Silberchlorid durch Zink reducirt grauweiss und porös. Es ist sehr politurfähig, elastisch, zähe, hellklingend, zeigt hackigen Bruch, leitet Wärme und Electricität sehr gut. Es ist weicher als Kupfer, härter als Gold, geschmeidig, wird in Dehnbarkeit nur vom Gold übertroffen, lässt sich zu sehr dünnem Draht ausziehen, zu äusserst dünnen Platten, dem Blattsilber, *Argentum foliatum*, ausschlagen; 0.1 g lässt sich in einen 180 m langen Draht ausziehen und man kann es in Blätter von 0.00025 mm Dicke ausstrecken. Schon Spuren von Blei, Antimon und Selen vermindern jedoch seine Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit, während ein Kupfergehalt in dieser Beziehung nicht nachtheilig wirkt, ein Goldgehalt seine Dehnbarkeit sogar erhöht; auch beim Zusammenschmelzen mit Kohle verliert es an Geschmeidigkeit, beim Schmelzen in Graphittiegeln aber nicht. Das spec. Gewicht des geschmiedeten Silbers ist 10.51 (Brisson), des gepressten 10.57 (G. Rose), des destillirten 10.575 (Christomanos).

In hoher Temperatur ist das Silber schweisssbar, es schmilzt bei 1040° (v. Riemsdyk), 954° (Violle), glänzt im flüssigen

Zustande mehr als im festen, behält seinen spiegelnden Glanz auch beim Schmelzen an der Luft, absorbiert dabei aber Sauerstoff, den es beim Erkalten wieder abgibt; dadurch wird ein Spratzen veranlasst, auf seiner erst erstarrten Oberfläche entstehen Auswüchse. Auch beim Schmelzen unter Salpeter entzieht es diesem Sauerstoff und spratzt beim Erkalten, ruhig aber erstarrt es nach dem Schmelzen unter einer Decke von Kochsalz, Potasche, selbst von Kaliumchlorat, weil letzteres bereits in Kaliumchlorid verwandelt ist wenn das Silber schmilzt. Bei anfangender Weissgluth verdampft es (Lampadius); in einem aus Marmorkalk gefertigten Tiegel im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse erhitzt geräth es lebhaft ins Sieden und verdampft im Leuchtgasstrom mit fortgerissen unter Auftreten einer bläulichen Flamme; mittelst Knallgasflamme ist es aus Kalktiegeln in oben solche Vorlagen zu destilliren (Stas).

Natürlich vorkommende, sowie zuweilen als Hüttenproduct auftretende Silberkrystalle sind Hexaëder und Octaëder, auch Rhombendodecaëder, die häufig Zwillinge bilden und verzerrt erscheinen.

Zu erkennen ist Silber an seinen physikalischen Eigenschaften; aus seinen Verbindungen wird es als glänzendes, weisses Metallkorn bei deren Zusammenschmelzen in der Löthrohrflamme mit Soda auf Kohle unter Zusatz von etwas Borax reducirt, das Metallkorn löst sich leicht in Salpetersäure. Einen Beschlag giebt es beim Erhitzen auf Kohle nicht, denn es oxydirt sich nicht beim Erhitzen an der Luft. Mit Borax oder Phosphorsalz schmelzen Silberverbindungen in der äusseren Löthrohrflamme zu milchweissen, resp. gelblichen, bei grossem Silbergehalt opalfarbenen Gläsern zusammen, in der inneren Flamme wird das Oxyd in der Boraxperle reducirt. Ein Funkenspectrum des Metalls ist zu beobachten, wenn die Polenden einer starken galvanischen Batterie selbst Silber sind, oder aus Platin bestehen und mit Silbernitratlösung befeuchtet werden; es zeigt zwei glänzende grüne Linien und mehrere schwächere im Blau und Violett (Lecoq de Boisbaudran).

Aus einer Lösung des Silbers in mässig verdünnter Salpetersäure, sowie aus Silbersalzlösungen fällen Kalium- oder Natriumhydroxyd: Hellbraungraues, in überschüssigen Reagentien unlösliches, aber in Ammoniak leicht lösliches Silberoxyd ( $2 \text{AgNO}_3 + 2 \text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ); Ammoniak fällt anfangs etwas Silberoxyd, das sich im Ueberschuss des Reagens leicht löst, auch nur in neutraler Lösung überhaupt fällt. Natriumcarbonat und Natriumhydrocarbonat: Weisses, langsam gelblich werdendes, im Ueberschuss der Reagentien unlösliches, in Ammoniak lösliches Silbercarbonat; Ammoniumcarbonat: Gelblichweisses, im überschüssigen Reagens lösliches Silbercarbonat; Natriumphosphat: Gelbes, in Salpetersäure und Ammoniak leicht, in Essigsäure schwer lösliches Silberphosphat ( $3 \text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 2 \text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$ ); Kaliumchromat: Dunkelrothes, in Salpetersäure und Ammoniak, auch in sehr vielem Wasser lösliches Silberchromat ( $2 \text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{KNO}_3$ ); Ammoniumarsenit oder Ammoniumarsenat: Gelbes Silberarsenit, resp. rothbraunes Silberarsenat (1. 559 u. 564); Wasserstoffsulfid oder Ammoniumhydro-sulfid: Schwarzes, im Ueberschuss des letzten Reagens und in Ammoniak



unlösliches, in mässig verdünnter Salpetersäure lösliches Silbersulfid ( $2 \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{HNO}_3$ ); Oxalsäure: Weisses, in Ammoniak lösliches Silberoxalat; Salzsäure oder lösliche Chloride: Weisses, käsig-flockiges Silberchlorid, das sich am Licht bläuet, in Ammoniak leicht löst, in Säuren unlöslich ist, beim Digeriren mit Kaliumbromidlösung in Silberbromid, mit Kaliumjodidlösung in Silberjodid verwandelt wird, beim Schütteln mit alkalischer Traubenzuckerlösung in Silber übergeht, beim Erhitzen unzersetzt schmilzt und beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt; Bromwasserstoffsäure oder lösliche Bromide, auch Jodwasserstoffsäure oder lösliche Jodide: Gelblichweisses Silberbromid, resp. blassgelbes Silberjodid, welche beide in verdünnten Säuren unlöslich sind, durch Chlor in Silberchlorid zersetzt werden, von denen Silberbromid sich langsam am Licht schwärzt, in vielem Ammoniak sich löst, Silberjodid aber kaum in Ammoniak löslich ist, durch Aufnahme von Ammoniak nur weiss wird; Kaliumcyanid: Weisses, im Ueberschuss des Reagens lösliches Silbercyanid; Kaliumferrocyanür: Weisses Silberferrocyanür; Kaliumferricyanid: Rothbraunes Silberferricyanid. Bariumcarbonat zersetzt weder kalte noch warme Silbersalzlösung, Zink und Kupfer fällen daraus metallisches Silber, Eisen fällt es nicht aus Silbernitratlösung, reducirt es aber aus Silbersulfat und Silberchlorid.

Das wichtigste Reagens für Silbersalze ist die Salzsäure, denn sie erzeugt selbst in den verdünntesten Lösungen einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid. Durch die Löslichkeit des letzteren in Ammoniak, sowie die Löslichkeit des Silbercyanids in Kaliumcyanid unterscheiden sich Silbersalze von Bleisalzen, da Bleichlorid durch Ammoniak in weisses basisches Bleichlorid umgewandelt wird. Bleicyanid in Kaliumcyanidlösung unlöslich ist.

Zur quantitativen Bestimmung des Silbers wird es in der Regel in Chlorid übergeführt, seltener in Sulfid oder Cyanid, und aus ihrer Menge die des Silbers berechnet, oder es wird aus gewissen Verbindungen das Silber direct ausgeschieden und seine Menge bestimmt.

Als Chlorid lässt es sich aus allen Silbersalzlösungen fällen, die nicht zugleich Stoffe enthalten, welche es lösen, wie z. B. Ammoniak, Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle, Ammoniumchlorid u. a. Es wird die verdünnte wässrige Lösung einer gewogenen Menge Silbersalz (5 bis 7 dg) mit etwas Salpetersäure angesäuert in einem Becherglase auf 70 bis 80° erwärmt und dazu unter Umrühren Salzsäure gesetzt, bis sie in geringem Ueberschuss vorwaltet. Man lässt das niedergefallene Silberchlorid an einem dunkeln Ort absetzen, giesst darauf die darüber stehende klare Flüssigkeit durch ein Filter ab, spült den Niederschlag mit warmem, schwach salpetersäurehaltigem Wasser darauf, wäscht ihn erst mit salpetersäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus, trocknet ihn und bestimmt seine Menge wie Bd. I. 230 angegeben worden ist: 100 Th. Silberchlorid = 75.26 Th. Silber. — Als Sulfid fällt man das Silber aus einer verdünnten, schwach salpetersäurehaltigen wässrigen Lösung durch Wasserstoffsulfid rasch aus, lässt es absetzen, filtrirt möglichst bei Luftabschluss erst die darüber stehende Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, bringt den Niederschlag darauf, wäscht ihn mit Wasser, trocknet das Filter mit Inhalt bei 100° und wägt: Gewicht des Filters mit Inhalt — Gewicht des Filters = Gewicht des Silbersulfids, von dem 100 Th. = 87.09 Th. Silber entsprechen. Enthält das Sulfid freien Schwefel beigemenigt, der aus Wasserstoffsulfid durch den oxydirenden Einfluss der Luft entstanden sein kann, so muss es vor dem Wägen wiederholt mit reinem Kohlenstoffsulfid ausgewaschen werden, bis dieser keinen Schwefel mehr löst, der Auszug beim Erwärmen ohne Rückstand zu hinterlassen verdampft. — Metallisches Silber ist durch Erhitzen von Silberoxyd, Silbercarbonat, organischsauren Silbersalzen zu gewinnen: sie werden erst im bedeckten, dann

offenen, vorher gewogenen Porcellantiegel geglühet, das Mehrgewicht des erkalteten Tiegels = der Menge des Silbers. Silberchlorid, -bromid, -sulfid, (aber nicht Jodid) werden in einer gewogenen horizontal liegenden Kugelglasröhre zum Rothglühen erhitzt und trocknes Wasserstoffgas darüber geleitet, wobei die nicht metallischen Elemente mit dem Wasserstoff sich vereinigen und entweichen, Silber hinterbleibt und das Mehrgewicht der erkalteten Kugelröhre das Gewicht des Silbers ergibt. — Um das zu bestimmende Silber aus Nitratlösung auszuscheiden verdampft man sie mit Schwefelsäure vermischt bis zum Austreiben aller Salpetersäure, löst das zurückbleibende Silbersulfat in Wasser und steckt in die Lösung reines, namentlich ganz bleifreies Zink oder Cadmium. Diese Metalle reduciren das Silber rasch aus der Lösung. Das in zusammenhängender Masse ausgeschiedene Silber wird mit der sauren Flüssigkeit bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erwärmt, darauf mit heissem Wasser durch Decantiren ausgewaschen, getrocknet, geglühet und gewogen.

Die maassanalytische Bestimmung des Silbers lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Nach einer Methode von Vollhard wird das Silber aus einer schwach salpetersäurehaltigen Lösung durch Ammoniumsulfocyanatlösung (1 cbcm = 0.01 g Ag) als weisses, flockiges Silbersulfocyanat ausgefällt, und die Beendigung dieser Reaction daran erkannt, dass die vorher mit etwas Eisenoxysulfat (am besten mit Eisenammoniumalaun) versetzte Mischung sich wegen Bildung von Eisenoxysulfocyanat erst dann bleibend roth zu färben beginnt, wenn alles Silber ausgefällt ist. Beim Eintreffen dieses Zeitpunktes ist die Zersetzung der Silberverbindung beendet, aus der bis dahin verbrauchten titrirten Ammoniumsulfocyanatlösung die Menge des ausgefallten Silbers zu berechnen (I. 756).

Eine Methode von Pisani beruht darauf, dass beim Mischen blauer Jodstärkmehllösung\*) mit einer sehr verdünnten wässrigen neutralen Silbernitratlösung gelbliches Silberjodid neben Silberhypojodit entsteht, die blaue Farbe der Mischung also verschwindet und bei fortgesetztem Zusatz erst bleibend wird, wenn alles Silbernitrat der Lösung sich in angegebener Weise umgesetzt hat. Aus der bis dahin verbrauchten Menge Jodstärkmehllösung ist die Menge des Silbers leicht zu berechnen, vorausgesetzt, dass nicht gleichzeitig andere Jodstärkmehl zersetzende Substanzen gelöst waren.

Eine Methode von Gay-Lussac, zum Theil von Mulder verbessert, beruht auf der Zersetzung von Silbersalzlösung durch Kochsalz, auf der Bildung von unlöslichem Silberchlorid und löslichem Natriumsalz. Da aber das erstere in Kochsalzlösung, sowie in der Lösung der bei der Zersetzung von Silbersalzen entstehenden Natriumsalze etwas löslich ist, so kann man den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung auf Silberlösung nicht aus ihrem Kochsalzgehalt berechnen nach der Gleichung  $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ , sondern muss ihn nach dem Versuch feststellen. Dazu bedarf man

\*) 2 g Jod und 15 g Stärkmehl werden mit 6 bis 8 Tropfen Wasser gemischt innig verrieben und in einem zu verschliessenden Glaskolben im Wasserbade etwa 1 Stunde digerirt; die dabei dunkelblaugrau gewordene Mischung wird mit Wasser versetzt und die entstehende dunkelblauschwarze Lösung auf eine neutrale Silbernitratlösung mit 0.1 Proc. Silber so titirt, dass 10 cbcm der letzteren etwa 60 cbcm der ersteren entsprechen. Man setzt der Silbernitratlösung vor dem Mischen mit Jodstärkmehllösung etwas reines gefälltes Calciumcarbonat zu, welches freie Säure neutralisirt, auch die Farbenübergänge deutlicher macht.

1) Kochsalzlösung: 5·4202 g reines, mässig geglühtes Steinsalz in Wasser von 16° zu 1 l gelöst; 1 cbcm = 0·01 g Ag.

2) Zehntel-Kochsalzlösung: Mischung von 100 cbcm der vorigen Lösung mit Wasser von 16° zu 1 l; 1 cbcm = 0·001 g Ag.

3) Zehntel-Silberlösung: 1 g chemisch reines Silber in 4 bis 6 cbcm reiner Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. gelöst, Lösung mit Wasser von 16° zu 1 l verdünnt; 1 cbcm = 0·001 g Ag.

Um zunächst den Wirkungswerth der Kochsalzlösung festzustellen wird 1·001 bis 1·003 g chemisch reines Silber in einer Probirflasche (einer etwa 200 cbcm fassenden, mit eingeriebenem, unten spitz auslaufenden Glasstöpsel verschliessbaren Flasche von farblosem Glase) durch 5 cbcm reiner Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. unter Erwärmen gelöst, die Lösung auf 16° abgekühlt, mit 100 cbcm Kochsalzlösung vermischt, die verschlossene Flasche in eine innen geschwärzte Kapsel gesteckt und dadurch vor der Einwirkung des Lichtes geschützt tüchtig geschüttelt, bis sich das Silberchlorid abgesetzt hat und die Flüssigkeit klar geworden ist. Dann wird die letztere nach dem Oeffnen der Flasche noch so lange in kleinen Portionen mit Zehntel-Kochsalzlösung aus einer Bürette versetzt, bis dadurch keine Trübung mehr hervorgerufen wird, wobei die Mischung zwischendurch immer heftig geschüttelt werden muss. Der Wirkungswerth der Kochsalzlösung auf 1 g Silber ist leicht zu berechnen: Sind 1·003 g Silber gelöst worden, zur Fällung desselben als Chlorid 100 cbcm Kochsalzlösung und 4 cbcm Zehntel-Kochsalzlösung verbraucht, so sind das 100·4 cbcm Kochsalzlösung; diese werden durch 1·003 g Silber zer-  
setzt, folglich entsprechen 100·1 cbcm Kochsalzlösung von 16° = 1 g Silber nach der Gleichung  $1·003 : 100·4 = 1 : 100·0996$ , wo für die letzte Zahl unbeschadet der Genauigkeit 100·1 gesetzt werden kann.

Sollte zur Silberlösung mehr Zehntel-Kochsalzlösung gesetzt sein, als zur Fällung des Silbers nöthig war, so braucht man nur 2 bis 3 cbcm Zehntel-Silberlösung zuzusetzen, dann die Mischung genau mit Zehntel-Kochsalzlösung auszufällen, muss natürlich das durch die Zehntel-Silberlösung hineingekommene Silber dem ursprünglich gelösten zurechnen.

Die Ausführung der Silberbestimmung in Münzen, Legirungen, geschieht in gleicher Weise mit dieser titrirten Kochsalzlösung, zweckmässig löst man dazu soviel von derselben in 5 bis 7 cbcm Salpetersäure, dass nach einer schon vorhergegangenen Probe etwas über 1 g Silber gelöst ist.

Zu prüfen ist das Silber auf vollständige Löslichkeit in 7 bis 8 Th. Salpetersäure von 1·18 spec. Gewicht: Ein unlöslicher, grauschwarzer, in Königswasser löslicher Rückstand kann Gold sein (s. dieses), ein weisser, flockiger, in Ammoniak löslicher Silberchlorid, ein weisser, pulvriger Metazinn-  
säure (s. diese), von vorhanden gewesenem Zinn gebildet. Die event. zu filtrirende salpetersaure Lösung aber wird im Wasserbade zur Trockne verdampft und die wässrige Lösung des zurückbleibenden Silbernitrats geprüft auf Kupfer und Eisen: Sie darf nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak nicht blau gefärbt erscheinen, auch kein rothbraunes Eisenhydroxyd enthalten, ferner nach Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure und dem Abfiltriren des dadurch gefällten Silberchlorids mit Kaliumferrocyanür vermischt weder rothbraunes Kupferferrocyanür, noch Berlinerblau ausscheiden: auf Blei: Die sehr verdünnte wässrige Lösung (1 : 200) darf weder durch Natriumsulfat, noch durch verdünnte Schwefelsäure getrübt werden, dabei Bleisulfat nicht auscheiden.

Silber findet Verwendung zur Darstellung von Blattsilber, welches in der Pharmacie zum Ueberziehen von Pillen, in Kunst- und Industrie zum Plattiren von kupfernen und neusilbernen



Gegenständen gebraucht wird; es dient zur Anfertigung von Draht, wird als Pulver aus Lösungen gefällt von Zahnärzten zu Plomben benutzt, zu chemischen und physikalischen Geräthschaften und Apparaten verarbeitet, zumal da es nicht wie Glas und Platin von schmelzenden Alkalien angegriffen wird es zur Anfertigung von Tiegeln, Schalen und Spateln gebraucht. Grosse Mengen von Silber werden jährlich zur Bereitung von Silbersalzen, namentlich von Silbernitrat verwendet, welche in der Chemie, Medicin und Photographie gebraucht werden. Die grösste Menge von Silber wird aber zu Legirungen mit Kupfer und anderen Metallen verwendet, aus denen Münzen, Medaillen geprägt und Waaren, Luxusgegenstände, Kunstsachen, Schmucksachen aller Art gefertigt werden. Selten werden silberne Gusswaaren dargestellt, weil sich Silber dazu wegen Spratzens beim Erkalten wenig eignet, sich dabei stark zusammenzieht, auch die Form schlecht füllt, wodurch der Guss leicht verzerrt erscheint. Dagegen wird es viel zur Versilberung von kupfernen, bronzenen und neusilbernen Gegenständen, auch von Glas und Porcellan verbraucht. Man unterscheidet viele Arten der Metallversilberung:

1) Bei der Feuerversilberung werden die Gegenstände zunächst mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure gereinigt; dann reibt man mit dem Polirstahl Blattsilber darauf, oder mit einer Bürste ein Silberamalgam, oder ein mit Wasser zum Brei angeriebenes Gemenge von 4 Th. gefälltem Silber, 16 Th. Ammoniumchlorid, 16 Th. Kochsalz und 1 Th. Quecksilberchlorid, und glühet die damit überzogenen Gegenstände, auf deren Oberfläche nur Silber zurückbleibt.

2) Bei der kalten Versilberung werden die Gegenstände wiederholt mittelst Leders oder Wolle mit einem mit Wasser zum Teig angeriebenen Gemenge von gleichen Theilen Silberchlorid und Weinstein, oder gleichen Theilen Silberchlorid, Kochsalz, Kreide und 3 Th. Potasche, oder nach W. Stein von 1 Th. Silbernitrat und 3 Th. Kaliumcyanid gerieben.

3) Bei der galvanischen Versilberung, welche zuerst 1840 von Wright und Parkes in Birmingham ausgeführt worden ist, werden kupferne und neusilberne Sachen nach der Reinigung direct verwendet, solche von Zink, Zinn, Eisen und Stahl zweckmässig vorher verkupfert, auch wohl durch Waschen mit Quecksilberoxydulnitratlösung oberflächlich verquecksilbert. Die Versilberungsflüssigkeit stellt Elkington in Birmingham dar, indem er 2 Th. Silber in 6 Th. warmer Salpetersäure löst, die Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand in 25 Th. Wasser löst, die Lösung mit einer solchen von 2 Th. reinem Kaliumcyanid in 10 Th. Wasser mischt, das gefällte, abfiltrirte und gewaschene Silbercyanid in sehr concentrirter wässriger Lösung von 2 Th. Kaliumcyanid löst und diese Lösung mit 100 Th. Wasser verdünnt.

In die so erhaltene Lösung von Kaliumsilbercyanid taucht man die Pole einer galvanischen Batterie, von der der + aus einer Silberplatte besteht, der mit dem in der Flüssigkeit befindlichen Gegenstand in Berührung sein muss. Die kupfernen Poldrähte sind bis auf ihre Enden mit Guttapercha überzogen. Es scheidet sich am --Pol Silber aus und schlägt sich auf dem Gegenstande nieder, am -Pol tritt Cyan auf, das sich aber sogleich mit dem Silber der



Polplatte zu Silbercyanid vereinigt; dies bildet sogleich mit dem überschüssig vorhandenen Kaliumcyanid das Doppelsalz, welches das zersetzte ergänzt u. s. f.

4) Zur Versilberung auf Glas werden gebraucht eine Silberlösung, durch Lösen von 1 Th. Silbernitrat in 10 Th. Wasser erhalten, eine Ammoniaklösung, durch Lösen von 242 g Ammoniumsulfat in Wasser und Verdünnen bis 1200 cbcm. eine chlorfreie Natronlauge von 1.05 spec. Gew.

Zur Versilberungsmischung werden 10 Vol. Ammoniaklösung in 14 Vol. Silberlösung gegossen, dazu in kleinen Portionen 75 Vol. Natronlauge gesetzt, die Mischung durch Absetzen klären gelassen.

Zur Reductionsmischung werden a) 50 g weisser Candiszucker in Wasser zum dünnen Syrup gelöst, dazu 3.1 g Weinsäure gesetzt, das Ganze wird eine Stunde gekocht und darnach mit Wasser zu 500 cbcm verdünnt; b) 2.857 g trocknes Kupferatrat werden mit Wasser übergossen, dazu wird tropfenweis Natronlauge gesetzt, bis ersteres gelöst ist, und das Ganze mit Wasser zu 500 cbcm verdünnt. Nun werden je 1 Vol. dieser Zuckerlösung und dieser Kupferlösung mit 8 Vol. Wasser verdünnt.

Zur Versilberungsflüssigkeit werden 50 Vol. Versilberungsmischung, 10 Vol. Reductionsmischung und 250 bis 300 Vol. Wasser gemischt, dabei wird erst die Versilberungsmischung dem Wasser zugesetzt und dann die Reductionsmischung zugegossen (Liebig).

Die zu versilbernden Gläser werden in Kästen reihenweis und vertical gestellt, darauf die 20 bis 28° warme Versilberungsflüssigkeit gegossen; nur wenn sie Spiegel für optische Apparate werden sollen, so müssen sie horizontal mit der zu versilbernden Fläche die Oberfläche der Versilberungsflüssigkeit berühren. Dann erfolgt die Versilberung, wenn die Gläser vorher sehr sorgfältig gereinigt waren. Die Silberfläche muss blau durchscheinen und glänzen, der Silberüberzug so fest haften, dass er beim Poliren nicht abgerieben werden kann. Auffallend ist, dass ohne Kupfersalzzusatz die Silberüberzüge fleckig werden und bei zu wenig Kupfer die Reduction gar nicht erfolgt.

Verbindungen des Silbers. Beim Schmelzen nimmt das Silber wohl mechanisch etwas Sauerstoff aus der Luft auf, verbindet sich aber damit nicht chemisch, auch nicht als Dampf, etwas wird es jedoch oxydirt, wenn es weit über seine Verdampfungstemperatur erhitzt mit überschüssigem Sauerstoff zusammentrifft. Dagegen verbindet es sich direct mit Jod beim Erhitzen in Joddampf, mit Chlor freilich nur langsam und oberflächlich beim Erhitzen im Gase, auch beim Liegen in Chlorwasser, ferner mit Schwefel beim Erhitzen in Schwefeldampf oder Wasserstoffsulfidgas, auch beim Glühen von mit Schwefel geschichteten Silberplatten im Tiegel bei Luftabschluss. Mehrere Phosphorverbindungen des Silbers sind dargestellt; geschmolzen verbindet es sich mit darauf geworfenem Phosphor zu einer körnig krystallinischen Masse (Pelletier), fein vertheilt nimmt es beim Erhitzen in Phosphordampf Phosphor auf und bildet ein schwärzlichgraues Silberphosphid,  $\text{Ag}_2\text{P}_3$ , (Schrötter), Phosphorsilber fällt als schwarzer Niederschlag aus Silbernitratlösung beim Einleiten von mit Phosphordampf beladenem Kohlendioxydgas (Fresenius und Neubauer) und

durch Erhitzen von Silber mit Phosphor in zugeschmolzenen Röhren ist schwarzes, sehr sprödes Phosphid,  $\text{AgP}$ , zu erhalten (Emmerling). Fein vertheiltes Silber verbindet sich in hoher Temperatur auch mit Arsen, geschmolzenes mit feinem Kohlenpulver, Kohlenstoffsilber hinterbleibt beim Glühen von Silbercyanid oder Silbersalzen gewisser organischer Säuren. In Salzsäure löst sich Silber nicht, oberflächlich jedoch zeigt sich an ihm wenig Chlorid nach dem Erhitzen mit concentrirter Säure; in verdünnter Jodwasserstoffsäure unlöslich, löst es sich in concentrirter unter Entwicklung von Wasserstoff als Jodid. Verdünnte Schwefelsäure verändert Silber nicht, in heisser concentrirter löst es sich aber als Sulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Leicht ist es in Salpetersäure als Nitrat löslich unter Bildung von Stickoxyd, das als Stickstoffdioxyd entweicht; ist es jedoch mit mehr als etwa  $\frac{1}{4}$  Gold legirt, so löst es sich nicht vollständig, während heisse concentrirte Schwefelsäure auch aus solcher Legirung alles Silber unter Zurücklassung des Goldes löst.

Von den Legirungen, welche Silber beim Zusammenschmelzen mit vielen Metallen bildet, hat die mit Blei für die Gewinnung des Silbers Bedeutung, es ist aber die mit Kupfer die wichtigste, denn eine solche ist fast ausschliesslich das Arbeits- und Münzsilber. Mit Kupfer legirtes Silber ist härter, zäher, klingender, auch leichter schmelzbar als Silber, daher für viele Zwecke brauchbarer als dieses. Fast alle Silberwaaren und Silbermünzen sind solche Legirungen, in denen der Silbergehalt verschieden, häufig auch ungleich, an der Oberfläche etwas höher als im Innern ist. Früher wurde ihr Silbergehalt in Lothen angegeben, die Mark feines Silber = 16 Loth, 16-löthiges Silber war reines Silber, 12-löthiges eine Legirung von 12 Th. Silber und 4 Th. Kupfer. Jetzt wird er in Tausendtheilen angegeben, 1000 ist der Feingehalt von reinem Silber, 0.750 der einer früher 12-löthigen Legirung von 12 Th. Silber und 4 Th. Kupfer. Der Feingehalt des zur Verarbeitung benutzten Silbers, Probesilbers, sowie der Münzen, ist in verschiedenen Ländern verschieden:

| Probesilber:      | Feingehalt:    | Münzen:         | Feingehalt: |
|-------------------|----------------|-----------------|-------------|
| Preussen . . . .  | 0.750          | Deutschland . . | 0.900       |
| Oesterreich . . . | 0.820          | Oesterreich . . | 0.900       |
| Frankreich . . .  | 0.800 u. 0.950 | „ kleinere      | 0.375—0.520 |
| England . . . .   | 0.925          | Frankreich . .  | 0.900       |
|                   |                | „ kleinere      | 0.835       |
|                   |                | England . . . . | 0.925       |

Eine sog. Drittel-Silberlegirung (tiers-argent) ist neuerdings von Mousset in Paris für die Anfertigung von Silber-

waaren, namentlich von Bestecken und Tafelgeräth anzuwenden empfohlen, welche aus 1 Th. Silber und 2 Th. Nickel bestehen soll, aber 27·56 Proc. Silber, 59 Proc. Kupfer, 9·57 Proc. Zink und 3·42 Proc. Nickel enthält. Die daraus gefertigten Gegenstände lassen sich bei grösserer Härte als Silber trefflich eisliren. Legirungen von Silber und Gold s. letzteres.

Mit Chlor ist Silber in zwei Verhältnissen verbunden bekannt:



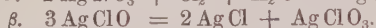
von denen letzteres häufig zur Gewinnung von reinem Silber dargestellt wird.

Silberchlorür (Silbersubchlorid),  $\text{Ag}_4\text{Cl}_3$ , ist das schwarze Pulver, welches beim Behandeln von Silberoxydul oder Silberoxydulnitrat mit Salzsäure entsteht (Wöhler, von Bibra), beim Glühen unzersetzt zusammensintert, durch Ammoniak und Salpetersäure in Silberchlorid und Silber zersetzt wird, wobei sich in ersterem Falle das Chlorid in Ammoniak, in letzterem das Metall in Salpetersäure löst (von Bibra).

Silberchlorid (Chlorsilber),  $\text{AgCl}$ . Kommt als Mineral unter dem Namen Silberhornerz oder Kerargyrit selten vor, findet sich zuweilen in kleinen Octaëdern, meistens in wachsähnlichen, violett- bis perlgrauen Massen aufgewachsen und eingesprenkt in Mexico, Peru, bei Chanarcillo in Chile, schmilzt beim Erhitzen unzersetzt, giebt mit Soda gemengt auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt ein Silberkorn, ist in Säuren unlöslich, in Ammoniak langsam löslich.

Künstlich dargestelltes Silberchlorid kannte schon Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert, seine Schmelzbarkeit wurde von Porta 1567, seine hornartige Beschaffenheit nach dem Wiedererkalten von Croll 1608, seine Löslichkeit in Ammoniak von Glauber 1648 erwähnt, seine Schwärzung von Boyle 1663 beobachtet, der sie jedoch nicht als Wirkung des Lichts, sondern der Luft ansah. Es bildet sich Silberchlorid langsam beim Liegen von Silber in Chlorgas oder Chlorwasser, schneller beim Ueberleiten von Chlor über rothglühendes Silber (Stas); beim Einwirken von Wasserstoffchlorid auf glühendes Silber neben Wasserstoff, obgleich glühendes Silberchlorid von Wasserstoff zu Silber reducirt wird (Boussingault); bei längerem Liegen von Silber in Salzsäure (Proust), auch Kochsalzlösung, namentlich bei Luftzutritt (Fischer); beim Glühen von fein vertheiltem Silber oder Blattsilber mit Kochsalz (Winkler); beim Einwirken von Salzsäure oder siedender Alkalichloridlösung auf Silberoxyd, in letzterem Fall neben Alkalihydroxyd

(Wetzler); beim Erhitzen von Silberjodid, -bromid und -sulfid in Chlorgas; beim Rösten des Silbersulfids mit Kochsalz neben Natriumsulfat; bei wechselseitiger Zersetzung von in Wasser löslichen Silbersalzen, auch einigen in Wasser unlöslichen, mit Salzsäure oder mit wässriger Lösung von Metallchloriden; langsam entsteht es auch beim Einwirken von Chlor auf Silber-salzlösung neben Silberhypochlorit, das bald sich in Chlorid und Chlorat umsetzt (Weltzien):



Gewinnung des Silberchlorids s. S. 444.

Das gefällte, bei Lichtabschluss getrocknete Silberchlorid ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver von 5.5 spec. Gew., bleibt nach freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in wässrigem Ammoniak in glänzenden Octaëdern zurück, nach Faraday in grossen, wasserhellen Rhomboëdern, die bald zu Pulver zerfallen. Beim Erhitzen bleibt es unzersetzt, färbt sich gelb, schmilzt bei 260° zu einer durchscheinenden, dunkelgelbbraunen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten unter beträchtlicher Ausdehnung (Persoz) zu einer farblosen, lichtbrechenden, zähen und hornartigen Masse von 5.594 spec. Gew. (Schröder), verdampft in sehr hoher Temperatur unzersetzt. Geschmolzen ist es in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem etwas löslich, das gefällte aber löst sich auch etwas in kaltem Wasser (Stas), nicht in Weingeist und Aether.

Im Licht färbt sich das weisse, gefällte, auch das geschmolzene Silberchlorid violett bis braunviolett (Vogel), sogar fast schwarz. Boyle's Ansicht über die Ursache dieser Erscheinung widersprechend erkannte Scheele sie als Wirkung des Lichts, namentlich der violetten Strahlen des Sonnenlichtes, die ebenso wie die darüber hinausliegenden, dem Auge nicht mehr bemerkbaren, chemisch wirksame Strahlen heissen, im Gegensatz zu den dem Roth des Spectrums sich nähernden, weniger oder nur unter gewissen Verhältnissen chemisch wirkenden Wärmestrahlen. Bisher ist noch keine befriedigende Erklärung über die Vorgänge gegeben, welche beim Schwärzen des Silberchlorids im Sonnenlicht stattfinden, man weiss nur, dass dabei das Silberchlorid, namentlich wenn es unter Wasser liegt, eine unwägbare Menge Chlor verliert, seine Schwärzung unter Chlorwasser so lange nicht im Licht erfolgt, als noch Chlor vorhanden ist, und dass das geschwärzte Silberchlorid kein Silberchlorür ist, denn es kann ihm nicht wie diesem durch Salpetersäure Silber entzogen werden (v. Bibra). Violett gewordenen Chlorid gewinnt durch Schütteln im Dunkeln mit Chlorwasser die weisse Farbe wieder (Tommasi).



Leicht wird Silberchlorid zu Silber reducirt (S. 444), ausserdem nicht nur wenn es mit Soda gemengt auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt wird, sondern auch wenn es auf Holzkohle allein erhitzt wird unter Wasserstoffchloridentwicklung, nicht aber beim Glühen mit reinem Kohlenstoff, oder im Kohlenoxydgase. Dagegen wird es schmelzend durch Wasserstoff reducirt, frisch gefällt auch sehr leicht beim Erwärmen mit einer Lösung von Ammoniumsulfat ( $2 \text{AgCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$ ) (Berthier). Es löst sich in etwa 200 Th. concentrirter Salzsäure (Pierre), in Lösungen von Alkali- und Ammoniumchlorid, leicht in Ammoniaklösung (100 Th. der letzteren von 0.89 spec. Gew. lösen nach Wallace und Lamont 7.7 Th.), in Lösungen von Quecksilberoxydnitrat, in Alkalithiosulfat unter Bildung von Alkalichlorid und Alkalisilberthiosulfat (Vogel), in concentrirter Jodwasserstoffsäure als Jodid (Deville), in heisser concentrirter Schwefelsäure langsam als Sulfat, in siedender Salpetersäure als Nitrat unter Chlorentwicklung (Pierre); frisch gefällt wird es auch durch Lösungen von Kaliumbromid und -jodid in Silberbromid resp. -jodid verwandelt (Field).

Wird Ammoniakgas zu trockenem Silberchlorid geleitet, so nimmt letzteres etwa 17.5 Proc. davon auf, es entsteht graues Silberchloridammoniak,  $2 \text{AgCl}, 3 \text{NH}_3$ . Dies verliert schon bei  $37.7^\circ$  Ammoniak, schmilzt in zugeschmolzenen Röhren erhitzt gegen  $90^\circ$ , scheint bei  $98^\circ$  zu sieden und wird dann fest und weiss, während flüssiges Ammoniak sich zeigt (I. 335).

Anwendung findet Silberchlorid hauptsächlich zur Darstellung von reinem Silber. Wegen seiner Eigenschaft sich im Licht zu schwärzen fand es zuerst 1839 Anwendung in der Photographie. Fox Talbot liess das Bild eines Gegenstandes in eine Camera obscura auf Papier fallen, welches mit schwacher Kochsalzlösung getränkt, dann mit concentrirter Silbernitratlösung überstrichen, also mit Silberchlorid überzogen war. Die durch den Gegenstand vor Licht mehr oder weniger geschützten, also beschatteten Stellen blieben mehr oder weniger hell, die nicht beschatteten wurden dunkel, es war ein negatives Bild entstanden, das, um es zu fixiren, für die Einwirkung des Tageslichts unempfindlich zu machen, mit Kochsalzlösung abgewaschen wurde, welche nur das nicht vom Licht veränderte Silberchlorid löste.

Mit Jod, Brom, Fluor und Cyan ist Silber in je einem Verhältniss verbunden bekannt:

Silberjodid (Jodsilber),  $\text{AgJ}$ , kommt als Mineral Jodargyrit genannt in perlgrauen bis gelben, durchscheinenden, biegsamen, hexagonalen Tafeln, auch derb und eingesprongt in

Zacatecas in Mexico, in Arqueros und Coquimbo in Chile, in Guadalajara in Spanien vor, schmilzt leicht in der Löthrohrflamme, färbt sie rothblau, giebt mit Soda auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt ein Silberkorn. Es ist in Säuren und Ammoniak unlöslich. Künstlich ist es zu erhalten durch Erhitzen von Silber mit Jod, durch Lösen von Silber in kalter, hinterher zu erwärmender concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung, durch Einwirken von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Silberchlorid unter Entwicklung von Wasserstoffchlorid, auch beim Erwärmen von Silberchlorid, -bromid und anderen unlöslichen Silbersalzen mit Lösungen von Kaliumjodid und anderen löslichen Jodiden; es entsteht beim Rothglühen eines Gemenges von Silberpulver mit geschmolzenem Kaliumjodid in einem Porcellantiegel neben Kaliumsilicat und etwas Silicium (H. Deville), auch bei langem Liegen von Silber in lufthaltiger Kaliumjodidlösung, wobei das Metall erst oxydirt wird und das Oxyd sich mit Kaliumjodid umsetzt (A. Ditte). Gewöhnlich wird es aus einer wässrigen Silbersalzlösung durch Jodwasserstoffsäure oder die wässrige Lösung eines Jodids gefällt ( $\text{AgNO}_3 + \text{HJ} = \text{AgJ} + \text{HNO}_3$ ).

Das gefällte und getrocknete Silberjodid ist blassgelb, pulvrig, hat 5.596 spec. Gew. (Damour), zieht sich beim Erwärmen von  $-10^\circ$  bis  $+70^\circ$  zusammen, dehnt sich beim Erkalten wieder aus (Fizeau), schmilzt bei schwachem Rothglühen zu einer gelben bis dunkelrothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer schmutziggelben, glasglänzenden, hornartigen Masse von 5.687 spec. Gew. bei  $0^\circ$  erstarrt (Deville). Es färbt beim Erhitzen in der Löthrohrflamme diese grün und verdampft als weisser, stechender Rauch. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löst sich sehr wenig in Ammoniaklösung (1:2493 von 0.89 spec. Gew., Wallace und Lamont), wird beim Uebergiessen mit Ammoniaklösung aber weiss, weil es etwas Ammoniak aufnimmt. In concentrirter Kaliumjodidlösung löst es sich als Kaliumsilberjodid,  $\text{AgKJ}_2$ , aus seiner heissen concentrirten Lösung in Jodwasserstoffsäure scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Wasserstoffsilberjodid aus, die an der Luft rasch zerfallen.

Im Sonnenlicht verändert sich reines Silberjodid nicht, ist ihm aber auch nur wenig Silbernitrat beigemengt, so färbt es sich hellgrau bis grünlich dunkelgrau, ohne jedoch Jod zu verlieren (Stas).

Durch Chlor wird es schon bei mässigem Erhitzen, durch Wasserstoffchloridgas erst bei  $700^\circ$  in Chlorid verwandelt, durch Zink und Eisen, nicht durch Wismuth und Antimon, zu Metall

reducirt, durch Wasserstoff selbst bei höchster Weissgluth aber nur unvollständig (Vogel). Verdünnte Salpetersäure und Phosphorsäure verändern es nicht, concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure bilden daraus Nitrat resp. Sulfat, in heisser Quecksilberoxydnitratlösung löst es sich zu einer Doppelverbindung. Das gefüllte Silberjodid nimmt von darüber geleitetem trocknen Ammoniakgas 3·6 Proc. seines Gewichts auf, verwandelt sich dabei unter Wärmeentwicklung in weisses Silberjodidammoniak,  $2 \text{AgJ} + \text{NH}_3$ , das an der Luft Ammoniak verliert (Rammelsberg).

Durch seine Farbe und schwere Löslichkeit in Ammoniaklösung unterscheidet sich Silberjodid von Silberchlorid.

Silberbromid (Bromsilber),  $\text{AgBr}$ , kommt als Mineral Bromargyrit oder Bromirit genannt sehr klein krystallinisch, oder in gelben bis grauen Massen nicht sehr häufig im Distrikte Plateros in Mexico, in Huelgoet in der Bretagne vor, ist mit Silberchlorid in wechselnden Mengen verbunden in dem Embolith, einem namentlich in Chile in Silbererzen von Copiapo und Chanarcillo nicht selten vorkommenden, zuweilen tesseral krystallisirten, gelben bis grünen Mineral. Künstlich ist Silberbromid zu erhalten durch Füllen einer Silbersalzlösung mit nicht überschüssiger Bromwasserstoffsäure oder mit Alkalibromid, durch Einwirkung von warmer Kaliumbromidlösung auf Silberchlorid und andere unlösliche Silbersalze, nur nicht auf Silberjodid; es entsteht beim Erhitzen von Silberbromat unter Sauerstoffentwicklung ( $\text{AgBrO}_3 = \text{AgBr} + 3 \text{O}$ ), oder bei dessen Zersetzung durch schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure ( $\text{AgBrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{AgBr} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur aus Silbersalzlösung mit nicht überschüssiger Bromwasserstoffsäure gefällt ist es ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich am Licht sehr rasch violett färbt, nur unter bromhaltigem Wasser unverändert bleibt, bei 60 bis 70°, sowie in Berührung mit Kaliumbromidlösung sich gelb bis dunkelcitronengelb färbt. Mit Kaliumbromid gefälltes Silberbromid ist gelblich, gegen Licht weniger empfindlich als weisses; durch schweflige Säure aus Silberbromat gefälltes wird dagegen am Licht rasch grauschwarz und zu Silber reducirt. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer röthlichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer glasklaren, gelblichen, glänzenden und hornähnlichen Masse erstarrt, welche 6·32 bis 6·49 spec. Gew. besitzt (Schröder), im Licht unverändert bleibt. In Wasser und Weingeist unlöslich löst es sich in heisser Bromwasserstoffsäure, auch heisser Quecksilberoxydnitratlösung, und scheidet beim Erkalten dieser Lösungen in Octaëdern aus; auch

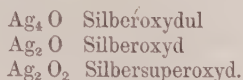
seine Lösung in concentrirter Ammoniaklösung scheidet mit der Zeit glänzende Krystalle aus, die aber Ammoniak enthalten, dies beim Erwärmen verlieren. Trocknes Silberbromid absorhirt aber kein Ammoniakgas. Von den Zersetzungen des Silberbromids ist noch hervorzuheben, dass es beim Erhitzen in Chlorgas, oder gefällt unter Wasser mit Chlor behandelt langsam in Silberchlorid verwandelt wird, dies aus ihm auch entsteht, wenn es auf  $700^{\circ}$  erhitzt mit trockenem Wasserstoffchlorid zusammentrifft, dass es ferner beim Glühen mit Soda zu Silber reducirt wird, ebenso beim Einwirken von Zink und verdünnter Schwefelsäure.

Silbercyanid (Cyansilber),  $\text{AgCy}$ , fällt als weisser, käsiger Niederschlag aus Silbersalzlösung durch Cyanwasserstoffsäure oder nicht überschüssige Kaliumcyanidlösung ( $\text{AgNO}_3 + \text{HCy} = \text{AgCy} + \text{HNO}_3$ ), bildet sich auch bei Berührung der Cyanide von Zink, Blei, Nickel mit wässriger Silbernitratlösung (Wöhler). Es färbt sich nur langsam am Licht, schmilzt beim Erhitzen, verliert dabei einen grossen Theil seines Cyans unter Aufbrausen und Erglühen und hinterlässt mattes, poröses, grauweisses Paracyansilber. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löst sich in Ammoniaklösung, wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt, ist auch etwas in heisser verdünnter Salpetersäure löslich, wird durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffcyanid zersetzt, wodurch es von Silberchlorid zu unterscheiden ist, welches durch Salzsäure nicht verändert, durch Schwefelsäure unter Wasserstoffchloridentwicklung zersetzt wird. Chlor zersetzt es bei Gegenwart von Wasser leicht in Silberchlorid, beim Zusammenschmelzen mit  $\frac{1}{2}$  Th. Schwefel geht es in Silbersulfocyanat (Rhodansilber),  $\text{SAg.CN}$ , über.

Während es beim Erwärmen mit wässrigen Lösungen von Alkalichloriden und -jodiden zersetzt wird, Silberchlorid resp. -jodid entsteht und Alkalicyanid gelöst bleibt, löst es sich in wässrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalicyaniden unter Bildung löslicher Doppelcyanide auf. So löst es sich leicht in wässriger Kaliumcyanidlösung, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten weisse, federartige Krystalle von Kaliumsilbercyanid,  $\text{KAgCy}_2$ , die zuweilen hexagonale Blättchen oder rhombische Prismen erkennen lassen, neutral und luftbeständig sind und sich in 4 Th. Wasser lösen. Die Lösung dieses Silberdoppelsalzes dient zum Versilbern (S. 454), sie wird bei der Blausäurebestimmung nach Liebig's Methode dargestellt (I. 749). Viele Metallsalze fällen aus dieser Kaliumsilbercyanidlösung in Wasser unlösliche Metallsilbercyanide, z. B. Zink-, Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalze.



Mit Sauerstoff bildet Silber drei Oxyde, von denen keins in der Pharmacie Verwendung findet, von denen zugehörige Hydroxyde nicht bekannt sind:



(s. S. 439). Viele Silbersalze werden beim Erhitzen oder in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoff zu Oxydulsalzen reducirt; Silbercitrat auf 100° im Wasserstoffgase erhitzt wird gelb bis braun und Kaliumhydroxyd fällt aus seiner dunkelweinrothen wässrigen Lösung schwarzes Silberoxydul, das abfiltrirt nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen unter Druck einen dunkeln Metallglanz annimmt. Silberarsenit wird bei wiederholtem Sieden mit concentrirter Natronlauge in ein schwarzes Gemenge von Silberoxydul und Silber verwandelt ( $2 \text{Ag}_3\text{AsO}_3 + 6 \text{NaOH} = \text{Ag}_4\text{O} + \text{Ag}_2 + 2 \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ), auch schwärzt es sich schon beim Erhitzen im Glasrohr unter Bildung von Silberoxydul, Silber, Silberarsenat und Arsentrioxyd ( $4 \text{Ag}_3\text{AsO}_3 = \text{Ag}_4\text{O} + \text{Ag}_2 + 2 \text{Ag}_3\text{AsO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3$ ), von denen bei stärkerem Erhitzen letzteres sublimirt, das Silberoxydul unter Sauerstoffverlust zu Silber wird, so dass dann hinterher Ammoniak dem Rückstande Silberarsenat unter Zurücklassung von metallischem Silber entzieht; Silberarsenat und -phosphat werden ebenfalls durch Eisenoxydulsulfatlösung in ein schwarzgraues Gemenge von Silberoxydul und metallischem Silber verwandelt (Wöhler). Auch scheidet sich Silberoxydul neben Silbernitrat beim Mischen einer Kaliumantimonitlösung mit Silbernitrat aus (I. 610), und Antimontrioxyd veranlasst in ammoniakalischer Silbernitratlösung Fällung von Silberoxydul, während Ammoniumnitrat und -antimonat gelöst bleiben ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 8 \text{AgNO}_3 + 10 \text{NH}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ag}_4\text{O} + 8 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 2 \text{NH}_4\text{SbO}_3$ ) (Bunsen).

Silberoxydul zersetzt sich beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff, giebt mit Oxyssäuren übergossen neben Metall Oxydsalze, mit Salzsäure graues Silberchlorür.

Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Silber oxydirt sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch im geschmolzenen Zustande an der Luft, wohl aber, wenn sein Dampf in sehr hoher Temperatur mit Sauerstoff zusammentrifft; bei raschem Erkalten der mit Luft gemengten Silberdämpfe condensirt sich ein Gemenge von Silber und Silberoxyd (Deville und Debray), und es ist

hierbei das Oxyd sicher nicht durch secundäre Wirkung von Ozon auf Silber entstanden, sondern es war schon den heissen Silberdämpfen beigemengt (Troost und Hautefeuille). Silberoxyd scheidet sich beim Mischen von Silbernitratlösung mit Alkalihydroxydlösung, Kalk- oder Barytwasser, auch mit Magnesia und Magnesia alba als graubrauner Niederschlag aus, während Metallnitate gelöst bleiben, ein Hydroxyd wird nicht ausgeschieden ( $2 \text{AgNO}_3 + 2 \text{NaOH} = \text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ); es bleibt als zartes, blauschwarzes Pulver zurück, wenn gefälltes, noch feuchtes Silberchlorid mit Kalilauge von 1.25 bis 1.3 spec. Gew. im Ueberschuss längere Zeit erhitzt wird ( $2 \text{AgCl} + 2 \text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$ ) (Gregory); es entsteht beim Erhitzen von Silbercarbonat auf  $200^\circ$  unter Entweichen von Kohlendioxydgas (H. Rose), aber da es bei höherer Temperatur in Metall und Sauerstoff zerfällt, so ist es nicht durch Glühen seines Carbonats oder Nitrats ähnlich wie viele andere Oxyde zu erhalten.

Da Metallechloride enthaltende Basen aus Silbernitratlösung neben Silberoxyd auch Silberchlorid fallen würden, so müssen sie für die Darstellung eines reinen Oxyds chlorfrei sein, und da Barytwasser leichter als Kali- oder Natronlauge chlorfrei zu haben ist, so wendet man es mit Vortheil zur Darstellung des Oxyds an. Es wird eine 5procentige wässrige Silbernitratlösung unter Umrühren mit Barytwasser vermischt, bis die Mischung alkalisch reagirt; das sich rasch absetzende Silberoxyd wird wiederholt mit warmem Wasser erst durch Decantiren, dann nach dem Abfiltriren auf dem Filter ausgewaschen und wenn das ablaufende Washwasser durch Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird, also Bariumsalz nicht mehr enthält, bei mässiger Temperatur getrocknet:



Das im Washwasser gelöste wenige Silberoxyd kann durch Zusatz von Salzsäure als Chlorid ausgefällt werden.

Das gewöhnlich dunkelbraungrau ausschende, bei 60 bis  $80^\circ$  getrocknet schwarze, pulvrige Silberoxyd von 7.521 spec. Gew. (Schröder), schmeckt schwach widrig metallisch, reagirt mit Wasser befeuchtet alkalisch, löst sich in etwa 3000 Th. Wasser, nicht in Weingeist und Aether, zieht im feuchten Zustande Kohlendioxydgas aus der Luft an, muss daher gut verschlossen aufbewahrt werden. Es wird in zerstreutem Licht langsam, in directem schneller, beim Erhitzen auf 250 bis  $300^\circ$  rasch in Metall und Sauerstoff zersetzt, auf  $100^\circ$  erhitzt leicht durch Wasserstoff zu Metall reducirt, und oxydirt eine grosse Anzahl oxydirbarer Stoffe unter eigener Reduction; es erfolgt solche

Oxydation oft unter Feuererscheinung, z. B. wenn Silberoxyd einfach mit Schwefelmilch, amorphem Phosphor, den Sulfiden des Antimons und Arsens zusammengerieben wird. Alkalichloride, -jodide und -bromide werden in ihrer wässrigen Lösung durch Silberoxyd zersetzt, Silberchlorid resp. -jodid und -bromid scheiden sich aus und Alkalihydroxyd bleibt gelöst. Mit Säuren giebt es Salze.

Beim Uebergiessen des Silberoxyds mit concentrirter Ammoniaklösung wird es schwarz, ist nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur sehr explosiv, wird schon bei leisester Berührung, sicher beim Druck und durch Reiben, mit Heftigkeit unter Knall explodiren. Dies zuerst in angegebener Weise von Berthollet 1788 dargestellte Knallsilber ist ein Silberoxydammoniak von unbekannter Zusammensetzung, das beim Erkalten einer warmen Lösung von Silberoxyd in concentrirtem Ammoniak in schwarzen, metallglänzenden Krystallen ausscheidet, aber schon beim Schütteln der Flüssigkeit unter Detonation sich zersetzt (Higgins).

Silberoxyd muss vollständig und farblos in verdünnter Salpetersäure löslich sein, ein etwa bleibender Rückstand könnte Silberchlorid sein, er würde sich dann in Ammoniak lösen; ein Gehalt an Kupfer, Blei, Eisen liesse sich in seiner salpetersauren Lösung wie bei Silbernitrat angegeben werden wird erkennen. In der organischen Chemie wird oft Silberoxyd verwendet zur Darstellung von Salzen, Aethern, Alkoholen, Ammoniumbasen.



Bildet sich beim Einwirken von Ozon auf Silberpulver (Schönbein) und Silberoxyd (Schiel), es wirkt jedoch nach Volta nur feuchtes Ozon auf Silber, trocknes nicht; es scheidet sich beim Einwirken eines mittelst mehrerer Bunsen'scher Elemente erzeugten galvanischen Stroms auf mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser an den in eine Silberplatte endigenden +Pol in schwarzen, amorphen Krusten aus (Wöhler), und wird beim Einwirken eines mittelst Platinelektroden durch eine wässrige Silbernitratlösung (1:8) geleiteten galvanischen Stroms am +Pol in eisenschwarzen, spröden Octaedern ausgeschieden, die reihenweis zu Säulen und Nadeln vereinigt erscheinen (Fischer).

Silbersuperoxyd verhält sich beim Erhitzen, gegen Wasserstoff und oxydirbare Substanzen ähnlich wie Silberoxyd, löst sich wie dieses in Ammoniaklösung als Silberoxydammoniak (Berthollet'sches Knallsilber, s. oben), aber unter Stickstoffentwicklung ( $3 \text{Ag}_2\text{O}_2 + 2 \text{NH}_3 = 3 \text{Ag}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ ), es ist auch in Salpetersäure löslich; seine Lösung in Salpetersäure

von 1·2 spec. Gew. ist portweinroth, scheidet beim Verdünnen mit Wasser vorübergehend Superoxyd aus, zersetzt sich beim Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung (Schönbein, Mahla u. A.).

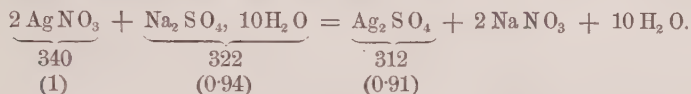
Oxysalze des Silbers. Es sind Oxydulsalze und Oxydsalze des Silbers bekannt. Silberoxydulsalze sind namentlich von Wöhler beim Einwirken von Wasserstoff auf erhitzte Oxydsalze oder deren ammoniakalische Lösungen erhalten worden, z. B. die Oxydulsalze der Molybdänsäure, Wolframsäure und Chromsäure, sie bieten kein pharmaceutisches Interesse. Von Silberoxydsalzen, welche einfach Silbersalze genannt werden, bilden sich die in Wasser löslichen beim Lösen des Metalls oder Oxyds in den betreffenden Säuren, auch beim Einwirken der Säuren auf Oxydul je nach der Säure mit oder ohne Hinterlassung von Silber, sie schmecken unangenehm metallisch, zusammenziehend; ihre Lösungen reagiren neutral, es wird aus ihnen Silber gefällt durch Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, viele Metalle (Pb, Sn, Cd, Zn, Fe, Cu), durch viele organische Stoffe im Sonnenlicht oder in Siedhitze; aus ihren ammoniakalischen Lösungen fallen Aldehyde, Chloralhydrat, Milchzucker und Traubenzucker, flüchtige Oele u. a. das Silber als Metallspiegel, der sich auf die Gefässwände setzt. Die in Wasser unlöslichen Silbersalze scheiden sich beim Mischen von Silbersalzlösungen mit Lösungen von Alkalisalzen der betreffenden Säuren aus; auch sie werden zum Theil, namentlich die Carbonate und Phosphate, unter Wasser durch die oben angeführten Metalle wie die löslichen zu Silber reducirt. Einige Silbersalze schwärzen sich in zerstreutem Licht, andere selbst in directem Sonnenlicht nicht, wenn sie frei von organischen Stoffen sind; alle Silbersalze sind giftig, theils farblos, theils gefärbt, aber nicht nur gefärbt, wenn die sie bildende Säure gefärbt ist, zuweilen auch wenn sie farblos ist, z. B. sind Silberarsenit und -phosphat gelb, Silberarsenat rothbraun. Silbersalze werden entweder schon für sich, oder nach Zusatz von Soda beim Schmelzen auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme zu Metall reducirt.

Von den Silbersalzen unorganischer Säuren bieten folgende pharmaceutisches Interesse:

Silbersulfat (Schwefelsaures Silber),  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $= (\text{O Ag})_2\text{SO}_2$ . Das neutrale Salz der zweibasischen Schwefelsäure, ist 1648 von Glauber durch Lösen von Silber in Schwefelsäure, aber nur gelöst erhalten, 1669 von Boyle als Niederschlag beim Mischen von Silbersalzlösung mit Vitriolöl gewonnen. Silber löst sich in verdünnter Schwefelsäure nicht, wohl in 1·5 Th. heisser concentrirter unter Bildung von Silbersulfat, Wasser und ent-



weichendem Schwefeldioxydgas ( $\text{Ag}_2 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4 = \text{Ag}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O} + \text{SO}_2$ ), es scheidet sich aus der heissen Lösung das Sulfat als weisses Pulver aus, wird durch Erhitzen von Schwefelsäure befreit, mit Wasser abgewaschen und darnach noch einmal bis über den Siedpunkt der Schwefelsäure erhitzt. Oder man löst Silberoxyd oder Silbercarbonat in heisser verdünnter Schwefelsäure, verdampft die Lösung zur Trockne und erhitzt das abgewaschene Salz wie vorhin angegeben. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser ist es auch durch Mischen einer Lösung von 1 Th. Silbernitrat in 3 Th. Wasser und einer solchen von 1 Th. krystallisirtem Natriumsulfat in 4 Th. Wasser als Niederschlag zu erhalten: die breiförmige Mischung wird auf einen mit Glasstöpsel lose verstopften Trichter gebracht, der Niederschlag mit etwa 50 Th. Wasser ausgewaschen und dann auf Teller ausgebreitet an der Luft getrocknet:



Das beim Auswaschen des Sulfats aufgelöste Silbersalz ist durch Salzsäure aus dem Waschwasser als Silberchlorid zu fällen.

Silbersulfat ist ein weisses, geruchloses, ekelhaft metallisch schmeckendes Pulver von 5.42 spec. Gew., das aus kleinen, glänzenden, rhombischen Krystallen besteht, am Lichte langsam grau wird, bei dunkler Rothgluth schmilzt und noch stärker erhitzt sich in Metall, Sauerstoff und Schwefeldioxyd zersetzt. Es löst sich in etwa 200 Th. kaltem, in 68.5 Th. siedendem Wasser, nicht in Weingeist, leichter in schwefelsäurehaltigem Wasser als in reinem, noch leichter in Salpetersäure und reichlich in concentrirter Schwefelsäure, aus letzter Lösung wird es durch Wasser theilweis gefällt.

Wird das Sulfat in weniger als 3 Th. heisser Schwefelsäure gelöst, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung gelbliche Prismen von Silberhydrosulfat,  $\text{AgHSO}_4$ , aus.

Silbersulfat wird statt Silbernitrats als Reagens auf Salzsäure oder Chloride angewendet, wenn Salpetersäure oder Nitrate gleichzeitig gelöst und nachzuweisen sind.

Silbernitrat (Salpetersaures Silber),  $\text{AgNO}_3 = \text{O Ag} \cdot \text{NO}_2$ , oder bei der Annahme der Zweiwertigkeit des Silbers (S. 439)



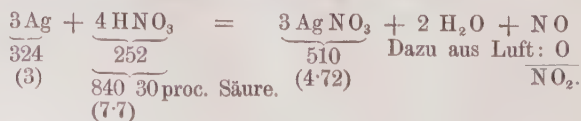
8. Jahrhundert beim Erkalten einer heissen concentrirten Lösung

von Silber in Salpetersäure in Krystallen erhalten worden, als es Angelus Sala gegen die Mitte des 17. Jahrh. als Crystalli Dianae und Magisterium argenti den medicinischen Chemikern zur Verwendung empfahl und es durch Schmelzen in eine nach dem Erkalten feste, faserig-krystallinische Masse, den Höllenstein, Lapis infernalis, umwandelte. Lange Zeit ist das krystallisirte Salz von Chemikern und Aerzten, namentlich von Lemery und Boerhave, Silbervitriol, Vitriolum Lunae genannt worden, öfter hiess es bis in die neueste Zeit Silber-salpeter.

Silbernitrat bildet sich beim Lösen von Silber in Salpetersäure neben Wasser und Stickoxydgas, von denen letzteres aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht (s. unten); es bildet sich beim Lösen von Silberoxyd oder Silbercarbonat in Salpetersäure, in ersterer Weise neben Wasser ( $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), in letzterer neben Wasser unter Kohlendioxidentwicklung ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ); es krystallisirt aus der Lösung nach genügender Concentration beim Erkalten, die Krystalle bleiben unzersetzt beim Schmelzen. Bei dem enormen Verbrauch des Silbernitrats namentlich in der Photographie wird es jetzt fast nur fabrikmässig dargestellt, unter günstigen Verhältnissen lässt es sich aber auch in kleinerem Maassstabe mit Vortheil darstellen. Die zu seiner Darstellung im Jahre 1879 allein für photographische Zwecke in Deutschland, Frankreich, England und Nordamerika verbrauchte Silbermenge ist zu 2200 Ctr. im Werth von 17.6 Mill. Mark geschätzt worden.

Die Pharm. germ. hat Silbernitrat in zweierlei Formen aufgenommen:

1) Krystallisirtes Silbernitrat, Argentum nitricum crystallisatum. Wenn zu seiner Darstellung reines Silber zu Gebote steht (es ist nach einer oder der anderen Methode aus Münzsilber oder Silberwaaren zu gewinnen, S. 445), so bietet sie keine Schwierigkeit. Liegt es wie gewöhnlich als Metallklumpen oder granulirt vor, so übergiesst man es in einer Porcellanschale für je 3 Th. Silber mit 8 Th. Salpetersäure von 1.185 spec. Gew., stellt, um ein Spritzen beim Lösen zu verhüten, einen Glastrichter umgekehrt in die Säure über das Silber und erwärmt die Schale mässig im Sandbade, bis die Lösung unter Stickstoffdioxydgasentwicklung erfolgt ist:



Bei Anwendung überschüssiger Säure und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur löst sich das Silber bei Luftabschluss fast ohne Gasentwicklung als Nitrat, weil das erzeugte Stickoxyd die Salpetersäure zu Stickstoffdioxid und Stickstofftrioxid reducirt, welche beide in der überschüssigen Salpetersäure gelöst bleiben (Stas).

Die erhaltene, durch Absetzen geklärte, oder durch Asbest oder Glaswolle filtrirte Lösung wird in einer Porcellanschale über einer Gasflamme oder über Kohlenfeuer verdampft, bis ein herausgenommener Tropfen derselben beim Erkalten auf einer Glasplatte Krystalle ausscheidet; dann legt man, um grosse Krystalle zu erhalten, in die noch heisse Lösung einen dicken Glasstab oder einen Porcellanspatel und lässt sehr langsam abkühlen, wobei sich die Krystalle an der Wandung der Schale, besonders grosse Tafeln an den hinein gelegten Gegenständen absetzen. Sämmtliche Krystalle werden auf einen mit einem Glasstöpsel lose verschlossenen Glastrichter gebracht, nach vollständigem Ablaufen der Mutterlauge mit möglichst wenig kaltem Wasser abgespült und darauf in einer Porcellanschale in warmer Luft getrocknet. Die Mutterlauge giebt bei weiterem Verdampfen mehr krystallisirtes Salz.

Alle Operationen müssen bei sorgfältigstem Ausschluss von organischen Stoffen, Staub und Wasserstoffchloridgas, wo möglich in einem besonderen Raum ausgeführt werden, das Silbernitrat darf nicht mit Fingern berührt werden, da es bei Gegenwart von organischen Stoffen oder Silberchlorid im Licht unter Reduction von Silber zersetzt wird, in Folge dessen sich schwärzt.

Um säurefreies Nitrat zu erhalten wird die Lösung des Silbers in Salpetersäure zunächst über freiem Feuer unter Umrühren zur Trockne verdampft bis Säuredampf nicht mehr entweicht, dann die trockne Masse nach dem Erkalten in einer gleichen Menge Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Die erhaltenen Krystalle werden nach dem Abspülen mit etwas Wasser durch nochmaliges Umkrystallisiren aus  $\frac{1}{2}$  Th. siedendem Wasser ganz säurefrei erhalten, nur werden sie nicht so gross, als wenn sie aus schwach sauren Lösungen auscheiden.

Statt reinen Silbers wird namentlich bei der Fabrikation von grossen Mengen Silbernitrats Feinsilber verwendet, das aus Silberaffinerien und Silberschmelzen gleich granulirt bezogen werden kann und nicht über 0.2 bis 0.3 Proc. fremde Metalle, hauptsächlich Kupfer, kaum Zink, Blei und Gold enthält. Es wird in kleinen Portionen in die berechnete Menge Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. geworfen, welche sich in einer, in einem Sand-

bade stehenden Porcellanmensur befindet. Diese ist, um ein Verspritzen der Säure beim Lösen zu verhüten, mit einem abgesprengten Glaskolbenboden bedeckt, von dessen nach unten gewölbter Seite die aufspritzende Lösung zurückfliessen kann. Ist die Lösung erfolgt, so wird sie in einen nur für diesen Zweck hergerichteten Glastrichter gegossen, der auf einer Flasche stehend im oberen Theil seiner Spitze grobe, darüber feinere Glasstücke, dann eine Lage Asbest, wieder feines Glaspulver, abermals eine etwa 0.5 cm dicke Asbestlage, endlich eine diese letztere gerade bedeckende Glasscheibe enthält. Die Lösung läuft langsam klar hindurch, etwa vorhanden gewesenes Gold bleibt im Asbest als schwarze Flocken und kann diesem, nachdem grössere Mengen Lösung hindurch geflossen, entzogen werden. :

Die gesammte bläulichgrün gefärbte Lösung giebt nach genügendem Verdampfen beim Erkalten grosse Silbernitratkrystalle, welche auf einem Glastrichter gesammelt nach dem Ablaufen der Mutterlauge schon beim Waschen mit wenig Wasser kupferfrei sind, die mit dem Waschwasser aber vereinigte Mutterlauge giebt beim Verdampfen noch 2 bis 3 neue Krystallisationen, das Salz kann mehrfach durch Waschen mit Wasser kupferfrei erhalten werden. Endlich bleibt aber ein Rest kupferreicher Mutterlauge, aus dem kein reines Silbernitrat mehr zu krystallisiren ist; er wird, wie überhaupt kupferreiche Silbernitratlösung, auf reines Silbernitrat verarbeitet.

Um aus der salpetersauren Lösung eines mehr als 3 Proc. Kupfer enthaltenden Silbers reines Silbernitrat zu gewinnen ist es am vortheilhaftesten, gleich direct daraus alles Silber mittelst Salzsäure als Chlorid zu fällen, dies nach einer oder der anderen Methode in Silber zu verwandeln und dies zu verarbeiten. Allein man kann auch die Trennung des Kupfernitrats vom Silbernitrat nach den beiden folgenden Methoden vornehmen:

a) Die eine Methode gründet sich darauf, dass Silberoxyd aus einer wässrigen Kupfernitratlösung Kupferhydroxyd fällt und sich selbst als Silbernitrat löst:



Wird von der möglichst säurefreien Gesamtlösung eines kupferhaltigen Silbers in Salpetersäure für je 1 Proc. Kupfer im aufgelösten Silber etwa  $\frac{1}{30}$  Th. abgenommen, dieser mit einem Ueberschuss von reiner Kalilauge oder von Barytwasser gemischt, das dadurch gefällte kupferhydroxydhaltige Silberoxyd abfiltrirt, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser dem zurückgebliebenen Theil der kupferhaltigen Silbernitratlösung zugesetzt und diese Mischung einige Zeit geschüttelt, so wird alles Kupfer als Hydroxyd ausgeschieden sein, die davon getrennte Lösung



reines Silbernitrat enthalten. Sobald eine Probe der letzteren auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak nicht mehr blau gefärbt erscheint, also kupferfrei ist, wird die ganze zu filtrierende Lösung durch Verdampfen concentrirt und zur Krystallisation gebracht, die Mutterlauge kann ziemlich bis zuletzt auskrystallisirt werden.

b) Die zweite Methode gründet sich darauf, dass Kupfernitrat beim Erhitzen sich leicht in Oxyd, Sauerstoff und gasige Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zersetzt, Silbernitrat dabei schmilzt, aber unzersetzt bleibt :



Es wird die Lösung des kupferhaltigen Silbers in Salpetersäure in einer Porcellanschale ganz zur Trockne verdampft, die zurückbleibende grüne Salzmasse in kleinen Portionen in einer kleineren Porcellanschale unter Umrühren so stark erhitzt, dass sie schmilzt und unter Entwicklung rothbrauner Gase schwarzes Kupferoxyd ausscheidet; das Ganze muss so lange bei dieser Temperatur erhalten werden, bis die wässrige filtrirte Lösung einer mittelst Glasstabes herausgenommenen Probe auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr blau wird, also kupferfrei ist. Dann wird das Erhitzen unterbrochen, die erkaltete Schmelze mit Wasser übergossen, die Lösung vom ungelöst bleibenden Kupferoxyd abfiltrirt und aus ihr nach genügendem Verdampfen Silbernitrat krystallisirt. Es darf nur kein eisernes Gefäss zum Schmelzen des kupferhaltigen Silbernitrats genommen werden, da sonst das Silbernitrat eisenhaltig wird, auch durch Umkrystallisiren nur schwer rein zu erhalten ist.

Nach beiden Methoden wird nicht ohne Silberverlust gearbeitet; denn nach der ersteren wird wenigstens etwas zur Fällung des Kupfers unnöthiges Silberoxyd ungelöst und dem gefällten Kupferhydroxyd beigemischt bleiben, nach der letzteren auch bei vorsichtigstem Erhitzen und namentlich bei grossem Kupfergehalt und dadurch bedingtem langen Schmelzen, neben Kupfernitrat auch etwas Silbernitrat zersetzt, neben Kupferoxyd etwas Silberoxyd und Silber ausgeschieden und hinterher in Wasser ungelöst bleiben. Es kann zwar durch Lösen des silberhaltigen Kupferhydroxyds resp. -oxyds in Salpetersäure und Mischen der Lösung mit Salzsäure alles Silber als Chlorid gefällt und wieder gewonnen werden, allein für die Silbernitratbereitung ist es zunächst verloren.

Krystallisirtes Silbernitrat bildet wasserhelle, durchscheinende, luftbeständige, rhombische Prismen, welche durch Ausdehnung gewisser Flächen meistens wie hexagonale Tafeln erscheinen; es ist geruchlos, schmeckt scharf zusammenziehend metallisch,

wirkt giftig, ätzt organische Stoffe, weil diese das Nitrat zersetzen, vom ausscheidenden Silber schwärzt sich die Berührungsstelle und die frei werdende Salpetersäure ist das eigentlich Aetzende. Es hat 4.328 spec. Gew. (Schröder), bleibt, wenn es rein ist, im Licht unverändert, wird nur bei Gegenwart organischer Stoffe im Licht geschwärzt, schmilzt bei 198° unzersetzt zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen, faserig-krystallinischen Masse erstarrt.

2) Geschmolzenes Silbernitrat, *Argentum nitricum fusum* (Höllenstein, *Lapis infernalis*). Es wird gewöhnlich, für chirurgische Verwendung stets, in Stangen geformt. Man schmilzt vollkommen trocknes krystallisiertes Salz in einer mit Ausguss und Stiel versehenen Porcellanschale über einer Gasflamme in der Weise, dass stets die für einen Guss genügende Menge eben geschmolzen ist, wenn die Form dieselbe aufnehmen kann. Diese Form besteht aus zwei polirten eisernen Platten von 12 bis 14 cm Höhe und 9 bis 10 cm Breite, welche an einer Seite mit Holzgriffen versehen sind, mit der andern genau auf einander passen, beide haben auf dieser Seite 8 bis 10 halbrunde Rinnen, welche an einem Ende geschlossen, am andern offen sind und so liegen, dass sie beim Zusammenlegen beider Platten mittelst Schrauben 8 bis 10 kreisrunde, unten verschlossene, oben offene Canäle vom Durchmesser der zu fertigenden Stangen bilden. Man giesst nun das geschmolzene Silbernitrat, eine gelbliche klare Flüssigkeit, in die aufrecht gestellte Form, so dass alle Canäle damit gefüllt werden, schlägt nach seinem rasch erfolgenden Erstarren die Form auseinander, bricht dabei den allen Stangen gemeinschaftlichen Giesskopf ab und schiebt nun mittelst eines Silber- oder Platinspatels von der einen horizontal gehaltenen Formplatte jede Stange einzeln auf ein mit Papier belegtes Brett.

Um wissen, am Licht weissbleibenden Höllenstein zu erhalten muss man sehr reines, namentlich chloridfreies Nitrat verwenden, beim Schmelzen den Zutritt von Staub und jeder organischen Substanz sorgfältig verhüten, das Salz nicht unnöthig lange, sondern nur bis zum Schmelzen erhitzen und vor Allem eine sehr reine Form verwenden, die man vor jedem Guss tüchtig mit Baumwolle ausreibt, nachdem man zuvor mit einem Stückchen Wallrath eben über die Oeffnungen der Canäle in der inzwischen etwas warm gewordenen Form fortgezogen ist. Sind diese Bedingungen erfüllt, so kann man auch den Giesskopf der Stangen eines jeden Gusses gleich wieder für den Guss der folgenden Portion mit einschmelzen, ohne dadurch die Güte des Höllensteins zu beeinträchtigen,

Geschmolzenes Silbernitrat erscheint in festen, weissen, glänzenden, sehr spröden Stangen von 10 bis 12 cm Länge und 3 bis 4 mm Durchmesser, die auf dem Bruch strahlig krystallinisch sind, sonst die Eigenschaften des krystallisirten Salzes besitzen, nur wenig hygroskopisch sind. Nach langem Schmelzen giebt das beim Erkalten gelöste Salz eine alkalisch reagirende Lösung wegen eines Gehalts an Silberoxyd, das neben Silbernitrit entstanden ist, und da dies Nitrit sehr leicht am Licht schwarz wird, weil es sich oberflächlich mit Silber bedeckt ( $2 \text{AgNO}_2 = \text{AgNO}_3 + \text{Ag} + \text{NO}$ ), vor Allem bei gleichzeitiger Anwesenheit organischer Stoffe, so wird ein sehr lange geschmolzener Höllenstein leicht grau werden. In Rothgluth zerfällt der Höllenstein ganz in Silber, Sauerstoff und gasförmige Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Silbernitrat ist in Wasser, Weingeist, etwas in Aether löslich, die farblosen Lösungen sind neutral, nur die des geschmolzenen nicht selten schwach alkalisch (s. o.). 100 Th. Wasser lösen nach Kremers

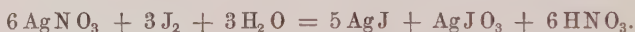
|     |       |       |     |     |                            |
|-----|-------|-------|-----|-----|----------------------------|
| bei | 0°    | 19.5° | 54° | 85° | 100°                       |
|     | 121.9 | 227.3 | 500 | 714 | 1111 Th. $\text{AgNO}_3$ ; |

die gesättigte wässrige Lösung siedet bei 125°. 100 Th. Weingeist von 0.817 spec. Gew. lösen 3.85 Th. bei 15°, 20 Th. bei Siedhitze, in reinem Aether ist es fast unlöslich (Eder). Auch in Ammoniaklösung löst sich das Silbernitrat farblos auf, aber fast gar nicht in concentrirter Salpetersäure; wird concentrirte Silbernitratlösung mit concentrirter Ammoniaklösung vermischt, bis der erst entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, so ist Silbernitratammoniak,  $\text{AgNO}_3, 2 \text{NH}_3$ , gelöst, das beim Verdunsten der Lösung sich in glänzenden, rhombischen Prismen ausscheidet, bei 100° kein Ammoniak verliert, erst bei starkem Erhitzen schmilzt, sich am Licht schwärzt. Trocknes Silbernitrat erhitzt sich stark in einem Strome von trockenem Ammoniakgas, nimmt davon auf und wird in ein anderes weisses Silbernitratammoniak,  $\text{AgNO}_3, 3 \text{NH}_3$  verwandelt (H. Rose). Wässrige Silbernitratlösung löst auch Silberchlorid auf, die Lösung giebt beim Verdunsten eine Verbindung,  $\text{AgNO}_3, 2 \text{AgCl}$  (Debray).

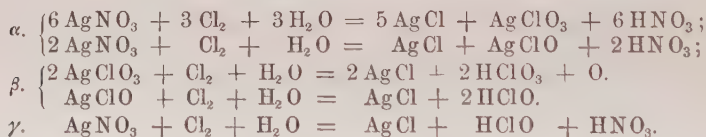
Beim Erhitzen auf Kohle verpufft das Silbernitrat, ein Gemenge desselben mit Kohle, entzündet sich durch Hammerschlag ohne Verpuffen, ein solches mit Schwefel verpufft schwach beim Schlagen mit einem warmen Hammer, ein solches mit Phosphor verpufft durch Hammerschlag sehr heftig. Durch glühende Holzkohle wird das Nitrat sogleich reducirt. Beim Schmelzen mit Zink, Zinn, Cadmium und Kupfer wird es zersetzt, mit andern Metallen nicht oder sehr langsam; aus seiner Lösung fällen viele

Metalle und organische Stoffe Silber (S. 466), beim Kochen seiner Lösung mit Silberpulver entsteht Silbernitrit,  $\text{AgNO}_2$  (Proust). Dies wird leichter durch wechselseitige Zersetzung von Silbernitrat mit Kaliumnitrit erhalten, scheidet sich beim Erkalten einer Mischung lauwarmer wässriger concentrirter Lösungen von 24 Th. Silbernitrat und 15 Th. Kaliumnitrit als weisses, krystallinisches Pulver aus, das in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter, aber nicht ganz unzersetzt löslich ist, beim Erkalten letzterer Lösung in farblosen, monoklinen Prismen ausscheidet, die beim Trocknen gelblich und fettglänzend werden (V. Meyer).

Jod erzeugt in wässriger Silbernitratlösung, ebenso wie Jodtinctur in weingeistiger Lösung einen Niederschlag von Silberjodid und -jodat (Weltzien):



Chlor verhält sich gegen eine wässrige Lösung ähnlich, es scheidet sich Silberchlorid aus, Silberhypochlorit und -chlorat bleiben gelöst ( $\alpha$ ), weiter einwirkendes Chlor fällt aus den beiden letzteren Salzen unter Sauerstoffentwicklung abermals Silberchlorid, während Chlorsäure und unterchlorige Säure gelöst bleiben ( $\beta$ ) (Balard); bei überschüssig zugeleitetem Chlor entsteht aber nur Silberchlorid und unterchlorige Säure allein bleibt gelöst ( $\gamma$ ) Stas):



Geschmolzenes Silbernitrat löst reichlich Silberchlorid auf und erstarrt nach dem Erkalten zu einer sehr harten, weissen Masse, ebenso ist mit Salpeter zusammengeschmolzener Höllenstein viel fester als reiner. Ein solcher ist deswegen eine Zeit lang in der Chirurgie als Aetzmittel besonders geschätzt gewesen, auch die Pharm. germ. hat

Salpeterhaltigen Höllenstein, *Argentum nitricum cum Kali nitrico* (*Argentum nitricum fusum mitigatum*, *Lapis infernalis nitratus*) aufgenommen und lässt ihn durch Schmelzen eines zerriebenen Gemenges von 1 Th. Silbernitrat und 2 Th. Kaliumnitrat in einer Porcellanschale und Ausgiessen in Stangenform darstellen. Er ist nur ein Gemenge beider Salze, in dem etwas Nitrite beim Schmelzen entstanden sind, die weissen, harten Stangen zeigen keinen krystallinischen Bruch wie reine Höllensteinstangen, lassen sich anspitzen, ätzen aber nicht so stark wie



reiner Höllenstein. Es ist darin auch zu viel Salpeter, schon 1 bis 2 Proc. Kaliumnitrat genügen, um einen recht harten und doch gut ätzend wirkenden Höllenstein zu erhalten. Eines Silbernitritgehalts wegen werden die salpeterhaltigen Stangen im Licht leicht etwas grau.

Zu erkennen ist Silbernitrat an seinen physikalischen Eigenschaften, in seiner wässrigen Lösung ist Silber nachzuweisen (S. 450), ebenso Salpetersäure (I. 474). Reines Silbernitrat muss bei der quantitativen Bestimmung seines Silbergehalts 84.41 Proc. Silberchlorid geben, der salpeterhaltige Höllenstein nach der Pharm. germ. nicht unter 27 Procent; wenn die Lösung von 9 Th. salpeterhaltigem Höllenstein auf Zusatz von 1 Th. reinem Natriumchlorid in wässriger Lösung (1 : 100) nicht vollständig, durch 1.2 Th. aber vollständig alles Silber als Chlorid ausscheidet, so enthält der Höllenstein 33.3 bis 40 Proc. Silbernitrat; im ersteren Falle giebt die Mischung mit Kaliumchromat noch rothbraunes Silberchromat, im letzteren Falle nicht mehr (Biltz).

Zu prüfen ist Silbernitrat auf freie Salpetersäure: Die wässrige Lösung desselben muss neutral sein; auf reducirtes Silber: Es ist an der grauen Farbe des Präparates zu erkennen, bleibt auch beim Lösen desselben in Wasser ungelöst; auf Silberchlorid: Auch dies bleibt beim Lösen des Nitrats in Wasser ungelöst, ist in Ammoniak löslich und schwärzt sich leicht am Licht; auf Blei: Die wässrige Silbernitratlösung (1 : 10) darf weder mit Natriumsulfat, noch nach Biltz mit dem 4fachen Volumen verdünnter Schwefelsäure gemischt durch ausfallendes Bleisulfat weiss getrübt werden; auf Kupfer: Silbernitrat muss sich farblos in Ammoniaklösung lösen; auf Kupfer, Eisen, Salpeter: Wird die wässrige Lösung des Nitrats mit überschüssiger Salzsäure vermischt und das dadurch gefällte Silberchlorid abfiltrirt, so darf das Filtrat auf Zusatz von Kaliumferrocyanür weder rothbraunes Kupferferrocyanür (Cu), noch blaues Ferriferrocyanür oder Berlinerblau ausscheiden (Fe), und nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, welcher eine Flamme violett (Kaliumsalpeter), oder gelb färbt (Natriumsalpeter); auf Silbernitrit: Bei grösserem Gehalt desselben löst sich das Silbernitrat nicht klar in Wasser, der Rückstand entwickelt beim Uebergiessen mit Schwefelsäure rothbraunes Gas; oder wird die mit Salzsäure ausgefällte verdünnte wässrige Silbernitratlösung in dünnen Kaliumjodidstärkmehlkleister gegossen, so wird sich die Mischung bei Anwesenheit der geringsten Menge salpetriger Säure blau färben, weil Jodstärkmehl entsteht (I. 457); Salzsäure und Salpetersäure, welche hier in Lösung sind, bilden in dieser Verdünnung kein Chlor, das sonst ebenfalls Jodstärkmehl bilden könnte (Biltz).

Anwendung findet Silbernitrat in der Medicin vornehmlich als äusserliches Medicament, es wird in Lösung bei Entzündungen der Haut und der zugänglichen Schleimhäute, mit Fett gemischt bei Brandwunden und Frostbeulen gebraucht. Seltener wird es innerlich gegeben; es wirkt in grossen Gaben giftig, ätzend auf die Schleimhäute des Darms, verursacht Entzündungen, auch Lähmung des centralen Nervensystems, Athembeschwerden. Dagegen wird es mit Heilerfolg bei chronischen Magenleiden, Epilepsie und Nervenaffectionen in Gaben von 2 cg gereicht, wobei anhaltender Gebrauch sich durch graue Färbung der Haut, durch Ablagerung von reducirtem Silber in der Epidermis bedingt, be-

merkbar macht. In der Chirurgie dient der Höllenstein zum Zerstören häutiger Belege der Schleimhaut im Schlunde, von Fleischwucherungen in Wunden; die bei seiner Anwendung leicht an den Fingern zurückbleibenden schwarzen Flecken, welche schon Albertus Magnus beobachtete, lassen sich entfernen, wenn man sie erst mit Jodtinctur bestreicht, dann das entstandene Silberjodid und freie Jod mit einer sie beide lösenden concentrirten Natriumthiosulfatlösung abwäscht, oder wenn man sie mit Salzsäure betupft und nachher das entstandene Silberchlorid mit dies lösender Ammoniaklösung abwäscht. Silbernitrat wird ferner zur Darstellung fast aller anderen Silbersalze und Verbindungen, zur Reduction von Silber, zur Darstellung von Versilberungsflüssigkeiten, Silberbädern für Photographen, Haar- und Bartschwärzen, Zeichentinten gebraucht und dient häufig als Reagens in der chemischen Analyse.

Silberphosphat. Den drei Phosphorsäuren entsprechend giebt es Phosphate, Pyrophosphate und Metaphosphate des Silbers, welche durch wechselseitige Zersetzung von Silbernitrat und den entsprechenden Alkaliphosphaten entstehen, aus dem Gemisch beider Lösungen niederfallen und in dieser Weise oft zur Erkennung der drei Phosphorsäuren in der chemischen Analyse dargestellt werden.

1) Silberorthophosphat (Phosphorsaures Silber),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $= (\text{OH})_3\text{PO}$ . Gelbes, am Licht sich schwärzendes Pulver, das sich bei jedesmaligem Erhitzen rothbraun färbt, beim Glühen schmilzt und bei längerem Schmelzen theilweis Silberpyrophosphat wird. Es ist in Phosphor-, Salpeter- und Essigsäure, auch in Ammoniaklösung löslich, aus seiner Lösung in Phosphorsäure krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten weisses, fedrig-krystallinisches neutrales Silberphosphat,  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  (Berzelius, Stromeyer).

2) Silberpyrophosphat (Pyrophosphorsaures Silber),  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $= (\text{OH})_4\text{O}(\text{PO})_2$ . Weisses, am Licht sich röthendes Pulver, das schon unter Glühhitze unzersetzt schmilzt, in Salpetersäure und Ammoniaklösung löslich ist, beim Kochen mit Salpetersäure in Silberorthophosphat übergeht, das aus der Lösung beim Neutralisiren mit Ammoniak ausscheidet (Stromeyer). Wird seine gesättigte Lösung in Orthophosphorsäure 14 Tage, zuletzt auf  $180^\circ$  erhitzt, so scheidet sich grauweisses, krystallinisches Hydropyrophosphat,  $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , aus (Hurtzig und Geuther).

3) Silbermetaphosphat (Metaphosphorsaures Silber),  $\text{Ag}_6(\text{PO}_3)_6$ ,  $= 6\text{AgPO}_3$ . Weisser, beim Kochen mit Wasser harzig und fadenziehend werdender Niederschlag, der erkaltend

eine spröde Masse wird, in Salpetersäure und Ammoniaklösung, auch in Natriummetaphosphat löslich ist (H. Rose).

Silbercarbonat (Kohlensaures Silber),  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = (\text{OAg})_2\text{CO}$ . Aus einer mit Natronlauge versetzten Silbernitrat-ammoniaklösung scheidet sich bei langem Stehen an kohlensäurehaltiger Luft erst Silberoxyd, später Silbercarbonat in durchsichtigen, citronengelben Prismen aus (Vogel), wird aber Silbernitratlösung mit nicht überschüssiger Alkalicarbonatlösung vermischt, so scheidet es sich als gelbes Pulver aus (Wetzlar, Fischer). Es schwärzt sich am Licht, auch bei gelindem Erwärmen, verliert bei  $200^\circ$  Kohlendioxyd, ist bei  $225^\circ$  ganz in Silberoxyd verwandelt, verliert auch schon beim Sieden mit Wasser etwas Kohlendioxyd.

Mit Schwefel ist Silber nur in einem Verhältniss verbunden bekannt, ein Hydrosulfid kennt man nicht.

Silbersulfid (Schwefelsilber),  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Das natürlich vorkommende Silbersulfid, welches schon im 16. Jahrhundert von Agricola erwähnt wird, heisst als Mineral Silberglanz oder Argentit, ist bei Freiberg, Joachimthal, bei Kongsberg in Norwegen u. a. O. in grösseren Mengen gefunden, erscheint in bleigrauen, tesseralen, geschmeidigen Krystallen, kommt aber auch dicht und aufgewachsen vor, hat metallischen Glanz, 7.2 bis 7.36 spec. Gew., schmilzt beim Erhitzen auf Kohle in der Löthrohrflamme unter Aufschwellen und giebt ein Silberkorn. Es ist in zwei andern, von einander verschiedenen rhombischen Formen krystallisirt bei Freiberg und Joachimthal gefunden, welche als Daleminzit und Akanthit bezeichnet, von Silberglanz besonders unterschieden werden. Es ist ferner mit den Sulfiden des Arsens, Antimons, Kupfers und Bleis verbunden in vielen Silbermineralien (S. 438) und wie diese ein für die Silbergewinnung sehr wichtiges Erz.

Künstlich ist Silbersulfid in verschiedener Weise zu erhalten: Durch Wasserstoffsulfid oder Alkali- und Ammoniumsulfid wird es aus Silbersalzlösungen als schwarzbrauner, flockiger Niederschlag gefällt. ( $2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{HNO}_3$ ), der braungelbe Ueberzug, der sich beim Liegen von Silbergeräth an der Luft auf ihm bildet, ist Silbersulfid; es bildet sich beim Erhitzen von Silber in überschüssigem Schwefeldampf oder Wasserstoffsulfidgas, wonach der Schwefelüberschuss in einem Strom von Stickstoffgas oder ganz reinem Kohlendioxydgas fortgeführt wird (Stas); ferner erhält man es beim Erhitzen mit Schwefel geschichteter Silberbleche, oder beim Schmelzen von Silber mit Kaliumpentasulfid, welches den Schwefel theilweis abgiebt, und Ausziehen der Schmelze mit Wasser. Durch Einwirken von

Wasserstoffsulfidgas auf glühendes geschmolzenes Silberchlorid wird es wie Silberglanz krystallisirt erhalten ( $2 \text{ Ag Cl} + \text{H}_2 \text{ S} = \text{Ag}_2 \text{ S} + 2 \text{ H Cl}$ ).

Das in erhöhter Temperatur dargestellte Silbersulfid hat 6·85 spec. Gew., gleicht sonst in seinen Eigenschaften dem derben, dichten Silberglanz. Es giebt beim Erhitzen an der Luft Silber unter Schwefeldioxydentwicklung, wird schon bei  $440^\circ$  durch Wasserstoff zu Metall reducirt, giebt beim Zusammenschmelzen mit Eisen ebenfalls Silber und Eisensulfür, mit Blei dagegen silberhaltiges Blei und Bleisulfid, mit Silber lässt es sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen zu einer schwarzen, sehr politurfähigen Masse, Niello genannt, einen Bestandtheil der sog. Tulasilber-Schmucksachen. Es löst sich Silbersulfid in concentrirter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel, ferner in Kaliumcyanidlösung, ist in Ammoniak- und Alkalisulfidlösung unlöslich und zersetzt sich mit reinem Kupferchlorid nicht, wohl aber bei Gegenwart von Natriumchlorid in Silberchlorid und Kupfersulfür unter Schwefelabscheidung (Boussingault), welche Zersetzung beim amerikanischen Amalgamationsverfahren stattfindet (S. 442).

## Quecksilber. Hydrargyrum.

Hg. 200.

Das Quecksilber tritt in vielen seiner Verbindungen als zweiwerthiges Atom auf, kommt aber in andern auch als zweiwerthiges Doppelatom vor, in welchem die Einzelatome sich mit je einer Valenz binden, zusammen also nur zweiwerthig bleiben, ein zweiwerthiges Elementradikal bilden: Hg bedeutet ein einzelnes zweiwerthiges Atom Quecksilber mit dem Atomgewicht 200, Hg ein zweiwerthiges Doppelatom oder Elementradikal Quecksilber mit dem Atomgewicht 400 (I. 152). Abweichend von anderen Metallen, deren Molekül meistens aus zwei Atomen besteht, ist ein Molekül Quecksilber gleich einem Atom, es fallen sein Molekulargewicht und sein Atomgewicht zusammen, was sich daraus ergibt, dass in einem Volumen vieler seiner vergasten Verbindungen ebenso viele Gewichtstheile Quecksilber enthalten sind, wie in einem Volumen Quecksilberdampf selbst (I. 131).

Später als Gold und Silber, aber doch vor unserer Zeitrechnung, ist Quecksilber den Griechen und Römern bekannt gewesen. Sie brachten die Metalle mit Gottheiten und Himmels-



Körpern in Beziehung, verglichen das bewegliche, flüssige Quecksilber mit dem flüchtigen Götterboten Mercur und gaben ihm dessen Namen und Zeichen ☿. Die älteren abendländischen Chemiker verbanden oft mit dem Namen mercurius den Begriff des Unzersetzbaren, ohne damit das Quecksilber zu meinen, sie verstanden darunter einen in allen Körpern angenommenen Grundstoff. Die Alchemisten aber bezeichneten damit häufig Quecksilber selbst als einen Bestandtheil der Metalle, der sich beim Erhitzen derselben unverändert verflüchtigte, in ihnen in grösserer oder geringerer Menge, in mehr oder weniger inniger Mischung mit sulfur vorkomme und vornehmlich die Ursache ihres Glanzes und ihrer Dehnbarkeit bedinge (I. 352). Die flüssige Beschaffenheit des glänzenden Metalles, welche seine Anerkennung als Metall lange verzögerte, gab Veranlassung zu seiner Benennung. Theophrast nannte es *χρυσός ἀργυρος*, flüssiges Silber, Dioscorides *ὑδαργυρος* (von *ὑδωρ*, Wasser und *ἀργυρος*, Silber); beide erwähnen seine Darstellung aus Zinnober, der nach Plinius vorzüglich aus der Landschaft Visago in Boëtica, dem heutigen Andalusien nebst einem Theil von Granada in Spanien stammte, wo noch jetzt ergiebige Quecksilberbergwerke liegen. Das nach Dioscorides durch Erhitzen von Zinnober in einer eisernen Schale mit aufgekittetem Deckel als Sublimat gewonnene Metall wurde von Plinius Hydrargyrum genannt, zum Unterschiede vom natürlich vorkommenden gediegenen Metall, dem Argentum vivum; der deutsche Name für das Metall ist der jüngere, denn erst im 14. Jahrhundert findet sich dafür die Bezeichnung Kocksilber oder Quicksilber (quick, = beweglich, lebhaft, lebendig), der allmählig in Quecksilber übergegangen ist.

Jahrhunderte hindurch, und noch im Mittelalter, war man darüber einig, dass das flüssige Quecksilber kein Metall sei; Libavius glaubte es 1606 als den Metallen verwandt ansehen zu dürfen, Brandt hielt es 1735 für ein Halbmetall, und erst als es von Braune in Petersburg im Winter 1759 auf 60 durch starke Abkühlung mittelst einer aus Salpetersäure und Schnee dargestellten Kältemischung fest erhalten worden war, galt es als wahres Metall. Zwar erklärten es noch die letzten Anhänger der Phlogistontheorie für die Verbindung einer erdigen Substanz mit Phlogiston, seit dem Sturz dieser Theorie durch Lavoisier aber wird es als Element angesehen.

Die Quecksilbergewinnung wurde meistens am Gewinnungsorte des Zinnobers betrieben, das meiste Quecksilber aus ihm dargestellt. Nachweislich waren die noch jetzt ergiebigen spanischen Quecksilberbergwerke zur Zeit der römischen Herrschaft (200 v. Chr. bis zum Anfange des 5. Jahrh. n. Chr.) im Betrieb,

und wenn auch für die spätere Zeit, in der bis 711 die Westgothen, von da bis 1212 die Araber die Halbinsel beherrschten, darüber Nachrichten fehlen, so ist doch anzunehmen, dass bei der hohen Cultur dieser Völker die Quecksilbergewinnung nicht eingestellt gewesen ist. Nach der Vertreibung der Saracenen aus Spanien wurden die Bergwerke theils von der Regierung, theils von dem geistlichen Ritterorden Calatrava betrieben, dem König Alfons VIII. einen Theil derselben geschenkt hatte, von 1525 bis 1645 waren sie an die Gebrüder Fugger in Augsburg verpachtet, dann übernahm die Regierung ihren Betrieb wieder, verpfändete sie aber 1831 an Rothschild und Sohn, für deren Rechnung sie noch jetzt betrieben werden. Aber schon im Anfange des 14. Jahrhunderts waren die spanischen Zinnerbergwerke nicht die einzigen in Europa; es wurde damals etwas Quecksilber aus Zinner gewonnen, der in der Rheinpfalz vorkam; 1497 betrieben Venetianer den Zinnerbergbau in Idria in Krain, der in der letzten Hälfte des 16. Jahrhunderts von der österreichischen Regierung übernommen wurde und von ihr noch jetzt fortgeführt wird. Dazu kam die bedeutende Quecksilberproduction in Amerika. Der schon den alten Indianern Peru's unter dem Namen „Llimp“ bekannte Zinner von Huancavelica wurde seit 1566 gewonnen, das Lager bei der Unabhängigkeitserklärung als Nationaleigenthum erklärt, der Abbau desselben von der spanischen Regierung verpachtet und viel Quecksilber dort gewonnen. Noch viele Zinnerlagerstätten wurden später in Peru, Chile und Mexico aufgefunden, ganz besonders aber in den letzten Jahrzehnten in Californien, wo namentlich vier Bergwerke in Betrieb sind, Neu-Almaden, Neu-Idria, Eurigeto und Guadeloupe, welche jetzt etwa  $\frac{2}{3}$  alles jährlich producirten Quecksilbers liefern. Während in Deutschland seit 1877 kein Quecksilber mehr gewonnen wird, producirten im Jahre 1879

|                                      |             |
|--------------------------------------|-------------|
| Californien . . . . .                | 72000 Ctr.  |
| Spanien . . . . .                    | 28000 „     |
| Peru . . . . .                       | 5000 „      |
| Oesterreich und Frankreich . . . . . | 2600 „      |
| Italien . . . . .                    | 700 „       |
|                                      | 108300 Ctr. |

Quecksilber gehört zu den selten vorkommenden Elementen. Es findet sich in Tröpfchen und Kügelchen nur auf der Oberfläche oder in Höhlungen des Zinner,  $\text{HgS}$ , dieses Hauptquecksilbererzes, welches an mehreren Orten in Lagern und Gängen in krystallinischem Schiefergebirge, in der Grauwacke und namentlich der Steinkohlenformation mit Schwefelkies, Blei-

glanz und anderen Erzen in Begleitung von Quarz, Eisenspath und Kalkstein vorkommt. Der Zinnober von Almaden und Almadenechos in Spanien, sowie der von Idria in Krain liegt im Steinkohlengebirge, der von Huancavelica in Peru im Schiefer, Sand- und Kalkstein der Steinkohlen, der californische zwischen San-Francisco und Monterey zwischen Trümmergestein im Thonschiefer. Meist in spärlicherer Menge findet er sich unmittelbar und nur unter dem Rasen bei Kusel und Moschellandsberg in der Rheinpfalz, ferner bei Olpe in Westphalen, Horzowitz in Böhmen, Eisenerz in Steiermark, an einigen Orten in Kärnthen, Ungarn und Siebenbürgen, in den venetianischen Alpen zu Vall' alta, am Ural, in Japan, Mexico; es kommt ein mit vielen thonigen und bituminösen Stoffen gemengter Zinnober in Krain vor (Lebererz), er ist in manchen Fahlerzen enthalten, in Idria mit Thon, Gyps, Schwefelkies und einem Kohlenwasserstoff, Idrialin, gemengt (Branderz).

Gegen Zinnober treten andere, nur selten vorkommende Quecksilbermineralien ganz zurück, zu nennen sind etwa Quecksilberhornerz,  $\text{HgCl}_2$ , das auch im Borodosit von Los Bodos in Chile mit Silberchlorid verbunden und mit Hydrargyrit,  $\text{HgO}$ , gemengt enthalten ist; Selenquecksilber,  $\text{HgSe}$ , das öfter mit Selenkupfer und Selenblei gemengt bei Tilkerode am Harz gefunden ist, endlich Onofrit, ein Quecksilbersulfidselenid von San-Onofre in Mexico.

Von dem im Handel vorkommenden Quecksilber ist sehr wenig natürlich gefundenes, fast alles wird aus Zinnober dargestellt. Die Darstellung beruht auf einer Entschwefelung desselben entweder durch Rösten, oder durch Erhitzen mit Zuschlägen unter Luftabschluss.

1) Zersetzung des Zinnobers durch Rösten. Der Schwefel des erhitzten Zinnobers wird durch den Sauerstoff zutretender Luft zu Schwefeldioxyd verbrannt, das Quecksilber nicht oxydirt, sondern es verdampft und wird durch Abkühlung des Dampfes gewonnen:



Die Zersetzung wird in verschieden eingerichteten Röstöfen und Condensatoren ausgeführt.

Zu Altwasser und Iglo in Ungarn röstet man quecksilberhaltige Fahlerze in Stadeln, gewinnt das Quecksilber als Nebenproduct bei der Kupfergewinnung. Das zerkleinerte Erz wird auf einen festgestampften Lehm Boden gebracht, der mit Seitenmauern umgeben ist, diese haben in passender Höhe von der Sohle Luftzüge. Ueber das Erzklein wird Holz, dann Kohle, darüber von früheren Röstungen herstammendes, noch unzersetzt Erz gelegt und der ganze Haufen schliesslich oben mit reichen und mittleren Erzen bedeckt. Dann werden Holz und Kohlen der Stadeln entzündet; langsam und gleichmässig

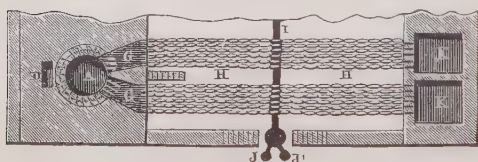
verbreitet sich das Feuer, bringt die schwefelreichen Erze in Brand, Schwefeldioxydgas entweicht, die entstehenden Quecksilberdämpfe aber verdichten sich in den höheren kälteren Erzsichten zu Tröpfchen. Nach beendeter Röstung werden diese oberen Erzsichten abgehoben, in hölzernen Bottichen und kupfernen Sieben mit Wasser verwaschen, das leichtere Erzklein vom schwereren Quecksilber abgeschlämmt und letzteres durch Destillation von Kupfer und Silber gereinigt.

In Almaden in Spanien werden runde Schachtöfen verwendet, Figur 16 und 17. Sie sind etwa 3·3 m hoch, haben 1·4 m Durchmesser und im Schacht

Fig. 16.

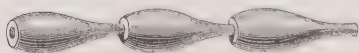


Fig. 17.



Figur 18, welche auf den etwas geneigten, etwa 9·5 m langen Aludelplan *H, H* liegen und in Condensationskammern *K, K* münden. Ein Theil des Quecksilbers verdichtet sich in den Aludeln, der grösste Theil

Fig. 18.



die Esse *L* abziehen.

In Idria in Krain verwendet man sog. Leopoldsöfen, Figur 19. Es sind Schachtöfen mit drei durchbrochenen Gewölben, welche den Schacht in drei Abtheilungen theilen. Auf die zwei unteren Gewölbe werden durch seitlich angebrachte Oeffnungen von den Räumen *P* und *P'* aus Erze gebracht, welche sorgfältig nach ihrer Grösse und ihrem Quecksilbergehalt sortirt worden sind, auf das obere Gewölbe aber kommen irdene Cassetten, welche Erzstaub und Erzschiele enthalten. Nach Beschickung der Oefen werden die Erze durch Holzfeuer im Feuerraum *a* unter Zufuhr von Luft aus den Räumen *q* und *q'* auf Kirschrothgluth erhitzt und bei dieser Temperatur 10 bis 12 Stunden erhalten, wobei Schwefeldioxydgas und Quecksilberdämpfe entstehen und nebst den Feuerungsgasen durch die Canäle *ee* in sechs seitwärts neben einander stehende, mit einander verbundene, gemauerte Condensationskammern treten.

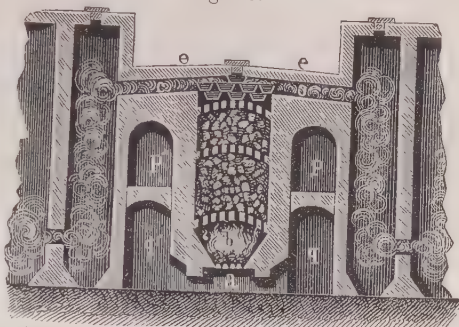
*A* ein durchbrochenes Gewölbe *B*, auf den das zer kleinerte Erz durch die zu verschliessenden Oeffnungen *E* und *F* gebracht wird. Es wird durch ein unter dem Gewölbe brennendes Feuer *a* erhitzt, dessen Rauch zum Theil durch die Esse *D* entweicht, die Hitze bis zur Dunkelrothgluth gesteigert und bei dieser Temperatur das Erz etwa 10 Stunden erhalten, wobei sich Schwefeldioxydgas und Quecksilberdämpfe entwickeln; diese entweichen durch die oben im Schacht angebrachten beiden Canäle *G, G* in je 6 Reihen von in einander gesteckten Thongefässen, sog. Alu-

fliesst am tiefsten Theil des Aludelplans aus den Aludeln durch eine Rinne *J* in steinerne Behälter *J'*, und nur wenig Quecksilberdampf verdichtet sich in den Condensationskammern, während die nicht condensirten Gase aus ihnen durch



Diese sind unten trichterförmig verengt, damit aus ihnen das namentlich in den drei ersten Kammern sich sammelnde Quecksilber in darunter angebrachte Sumpfe abgelassen werden kann. In der vierten und fünften Kammer verdichten sich Wasserdampf und unreines, mit dem sog. Stupp gemengtes, fein vertheiltes Quecksilber, das besonders gesammelt und mit Erzstaub und Thon zu Ziegeln geformt nochmal in die Oefen zurückkommt. Die letzte und

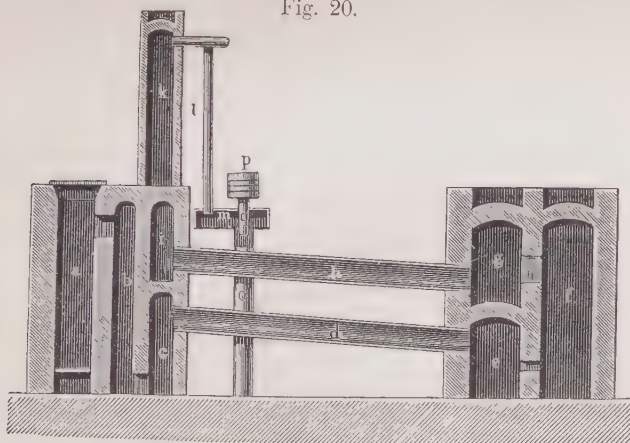
Fig. 19.



sechste Kammer an jeder Seite ist etwas höher als die anderen, oben offen, es sind in ihr an zwei gegenüberstehenden Seitenwänden schräg dachartig stehende Bretter angebracht, auf welche langsam von oben her Wasser tropft, dadurch werden die Quecksilberdämpfe vollständig verdichtet, während die übrigen Gase entweichen. Nach beendeter Destillation werden die Oefen 4 bis 5 Tage lang zum Abkühlen stehen gelassen, dann wird das Quecksilber aus den Condensationskammern abgelassen und durch Leinwand gepresst.

Um die bei der Verwendung von Leopoldsöfen nicht zu vermeidende Betriebsunterbrechung zu umgehen, hat man seit 1860 in Idria auch Schachtöfen mit continuirlichem Betrieb angewendet, welche namentlich für reiche

Fig. 20.



Erze brauchbar sind. Diese werden im Schacht abwechselnd mit Kohle geschichtet, erhitzt, geröstet, nach dem Abrösten herausgezogen und von oben her durch seitlich angebrachte verschliessbare Oefnungen durch neue Schichten von Erz und Kohlen ersetzt. Die beim Rösten entwickelten Quecksilberdämpfe und Gase treten in vier Condensationskammern, welche oben mit Eisenblech bedeckt sind und zur Condensation der Quecksilberdämpfe durch aufliessendes Wasser kühl erhalten werden. Statt der Condensationskammern benutzt man auch ab- und aufsteigende eiserne oder hölzerne Röhren.

In Vall'alta in Venetien wird grobes Zinnobererz mit Grubenklein in einem 11 m hohen Schachtofen *a*, Figur 20. erhitzt. Nach einander passiren die sich dabei entwickelnden Dämpfe und Gase die Kammern *b* und *c*, die befeuchtete hölzerne Röhre *d*, die Kammern *e*, *f* und *g*, die hölzerne Röhre *h*, die Kammern *i* und *k* und treten durch *l* und *m* ins Abfallrohr *o*, welches mit einer Wassertrommel communicirt, deren Saugrüssel *q* vom Wassergerinne *p* mit Wasser versorgt wird. Die Trommel saugt die Verbrennungsgase aus dem Ofen und die letzten in den Kammern nicht condensirten Reste Quecksilber verdichten sich in dem Gerinne der Trommel.

2) Zersetzung des Zinnobers durch entschwefelnde Zuschläge. Letztere sind fast stets Kalk, selten Eisenhammerschlag. Der Schwefel des Zinnobers wird bei seinem Erhitzen mit Kalk unter Luftabschluss in Calciumsulfid und Calciumsulfat übergeführt, während beide zurückbleiben entweichen Quecksilberdämpfe:



Diese Entschwefelung kann mit Vortheil nur bei reichen Erzen vorgenommen werden, da sie mehr Zeit und Arbeit verlangt, wie die des Röstens.

In Obermoschel und Landsberg in der Rheinpfalz wurden früher die mit Kalk gemengten zerkleinerten Erze in eiserne, etwas bauchige Retorten gebracht, welche neben einander in zwei Reihen zu beiden Seiten der Feuerung eines Galeerenofens lagen und mit irdenen, bauchigen Vorlagen verbunden waren, in denen sich etwas Wasser befand. Im Wasser der Vorlagen verdichtete sich das beim Erhitzen der 30 bis 60 Retorten überdestillirende Quecksilber. Seit 1877 ist dort aber das Grubenfeld abgebaut, die Destillation musste aufhören.

In Szalathna in Siebenbürgen, auch stellenweis in Californien, wird das Gemisch von Erzen und Kalk in liegenden eisernen Cylinderretorten erhitzt, welche ähnlich wie die Gasretorten neben und über einander in einem Galeerenofen liegen. An der Hinterseite sind die Retorten mit verschliessbaren Oeffnungen versehen, die zum Chargiren benutzt werden, an der vorderen Seite haben sie Knieröhren, durch welche die Quecksilberdämpfe in einen länglichen Holzkasten treten, der in einem Wasserkasten steht und von beiden Seiten her nach der Mitte hin etwas geneigt ist; hier ist ein Zapfloch angebracht, aus dem das in dieser gemeinschaftlichen Vorlage condensirte Quecksilber abzulassen ist.

In Idria werden schon seit mehreren Jahren für reiche Erze gusseiserne Muffeln verwendet, welche vorn durch einen eisernen, innen mit Chamottemasse ausgefütterten Deckel zu schliessen sind. Es werden 10procentige Erze mit 15 Proc. zu Staub gelöschtem Kalk vermisch, aus der Mischung mit Wasser Ziegel geformt, diese nach dem Trocknen reihenweis in die Muffeln eingetragen, letztere erhitzt und 4 Stunden bei Rothgluth erhalten. Die dabei entwickelten Quecksilberdämpfe treten aus der Hinterseite der Muffeln durch horizontale Röhren in verticale, welche auf einem etwas geneigten Hauptrohr stehen. Sowohl letzteres, als die vertical stehenden Röhren werden in einem Wasserbehälter durch auffliessendes Wasser gekühlt und das in der Hauptröhre neben Stupp abgeschiedene Quecksilber weiter in einen mit Wasser gefüllten Sammelkasten geleitet. Einmal wöchentlich wird der Stupp aus diesem herausgenommen, das Quecksilber aus ihm ausgepresst, die Presslinge aber werden getrocknet und wieder in die Muffeln zurückgebracht.

Der bei der hüttenmännischen Verarbeitung der Quecksilbererze in Idria in den Condensationskammern neben metallischem Quecksilber sich ansammelnde Stupp, in dem Goldschmidt 1877 einen Kohlenwasserstoff, das Idryl, entdeckte, enthält viel metallisches Quecksilber. Nach Gewinnung desselben bleiben noch 15 bis 20 Proc. zurück: diese kommen noch einmal in Muffelöfen, werden destillirt, und wieder sammelt sich in den Condensationsräumen ausser Quecksilber und staubförmigem Stupp eine gelbgrüne, zähe, schmierige, klumpige Masse an, das Stuppfett. Goldschmidt und v. Schmidt haben es 1880 untersucht und gefunden, dass der in Weingeist schwer lösliche Theil desselben aus wenig mineralischen Stoffen und vielem krystallinischen Chrysen,  $C_{18}H_{12}$ , besteht, im kochenden weingeistigem Auszug desselben Pyren,  $C_{10}H_{16}$ , Idryl,  $C_{15}H_{10}$ , in grösster Menge Phenanthren,  $C_{14}H_{10}$ , etwas Anthracen,  $C_{14}H_{10}$  und Diphenyl,  $C_{12}H_{10}$  sind, dass der flüssige Theil des Stuppfetts hauptsächlich Naphthalin,  $C_{10}H_8$ , Diphenyl, Diphenylenoxyd,  $C_{12}H_8O$  und als einzige Base etwas Chinolin enthält. Das Idryl ist nach Fittig mit Fluoranthen identisch, welches er und Gebhard aus Steinkohlentheeröl gewonnen haben.

Früher wurde das Quecksilber häufig in Beutel von mehrfachen enthaarten Schaffellen verpackt, sie wurden in Fässer eingelegt versandt; jetzt kommt es fast nur in schmiedeeisernen, cylinderförmigen, mit gut schliessenden Schraubenstöpseln verschlossenen Flaschen in den Handel, welche etwa 35 Kg Metall enthalten. Nur von China wird es zu etwa 15 Kg in 3 dm langen und 8 cm weiten Stücken des Bambusrohrs, zwischen zwei Knoten eingeschlossen, versandt, die mit Harz verkittet und mit aufgeklebter Leinwand bedeckt sind.

Das im Handel vorkommende Quecksilber ist zwar nie ganz rein, enthält in der Regel geringe Mengen von Blei, Zink, Zinn und Wismuth, welche beim Hindurchpressen desselben durch Leinen oder Leder auf den Hütten nicht entfernt werden, bei seiner Verwendung zur Darstellung der meisten Präparate jedoch nicht hinderlich sind. Reines Quecksilber, welches in der Pharm. germ. als

Hydrargyrum depuratum aufgenommen ist, lässt sich in verschiedener Weise aus dem im Handel vorkommenden Metall gewinnen. Ist es nur mit geringen Mengen fremder Metalle verunreinigt, so verfährt man folgendermassen:

1) Es werden 100 Th. Quecksilber in einer Glasflasche mit einer Mischung von 5 Th. Salpetersäure (1.185 spec. Gew.) und 5 Th. Wasser unter öfterem Umschütteln drei Tage lang digerirt, wobei die Säure Quecksilber und fremde Metalle als Nitrate löst (Pb, Zn), oder oxydirt (Sb, Sn), die fremden Metalle aber auch aus der entstandenen Quecksilberoxydulnitratlösung Quecksilber reduciren und sich als Nitrate lösen. Das hinterbleibende Quecksilber wird mit Wasser abgewaschen, dabei werden auch etwa entstandene Oxyde fortgeschlämmt, endlich wird es getrocknet.

Diese Reinigung lässt sich bequem und schneller ausführen, wenn man das Quecksilber aus einem Stechheber mit sehr feiner



Oeffnung in eine 1.25 m lange und 5 cm weite aufrecht stehende Glasröhre fließen lässt, welche Wasser und 100 cbcm Salpetersäure enthält und am unteren Ende mit einer engen Röhre mittelst eines mit Wachs oder Harz getränkten Korks verbunden ist, welche erst 15 cm aufwärts und dann abwärts gebogen ist. Aus letzterer fliesst das durch Berührung mit der Säure gereinigte Quecksilber ab, wenn sich unter der Säure so viel angesammelt hat, dass im Abflussrohr die Höhe der Mündung erreicht wird; es wird bei noch nicht gänzlicher Reinheit noch einige Male so behandelt, endlich mit Wasser gewaschen und getrocknet (L. Meyer).

2) Das zu reinigende Quecksilber wird mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure zusammen in einer starken Glasflasche während einiger Tage öfter umgeschüttelt, wobei sich die fremden Metalle, auch das sonst gegen kalte Schwefelsäure indifferente Blei wegen seiner feinen Vertheilung, in Sulfate verwandeln, das Quecksilber unverändert bleibt. Bleibt eine neue Menge Säure beim Schütteln mit einer Probe des Quecksilbers klar, entwickelt sich dabei auch kein Schwefeldioxydgas mehr, so ist das Metall rein, es wird mit Wasser gewaschen und getrocknet (Branchi, Wittstein).

3) Es wird 1 Kg unreines Quecksilber in einer starken 2-Literglasflasche mit 15 g officineller Eisenchloridlösung und 15 cbcm Wasser gemischt 10 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt, wobei die fremden Metalle unter Umwandlung in Chloride das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reduciren ( $\text{Fe Cl}_3 + \text{Pb} = \text{Pb Cl}_2 + 2 \text{Fe Cl}_2$ ). Letzteres bleibt gelöst, es bildet sich ein grauer Schlamm von fein vertheiltem Quecksilber mit dazwischen gelagertem Quecksilberchlorür; er wird mit Wasser übergossen, ausgewaschen und in einer Porcellanschale im Wasserbade erwärmt, wobei er zu metallischem Quecksilber zusammenfliesst. Dies wird nach dem Trocknen durch ein mit einer Nadel in der Spitze durchstochenes Filter von Schreibpapier filtrirt (Ulex, Wild).

Ist das Quecksilber mit einer grösseren Menge fremder Metalle verunreinigt, wie es z. B. nach dem Gebrauch desselben zum Amalgamiren von Zink in den galvanischen Elementen der Fall ist, so ist es nach den angegebenen Methoden nicht rein zu erhalten, wohl aber nach den folgenden:

1) Das unreine Quecksilber wird in einer starken Glasflasche mit einem gleichen Volumen einer wässrigen, mit etwas Schwefelsäure vermischten  $\frac{1}{2}$  procentigen Kaliumdichromatlösung geschüttelt, wobei es in kleine Kügelchen zerfällt, ein sehr kleiner Theil desselben sich auch in rothes pulvriges



Chromat verwandelt. Man schüttelt, bis das rothe Pulver verschwunden ist und die Lösung durch Chromalaun grün gefärbt erscheint, die aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure frei werdende Chromsäure oxydirt vorwiegend die fremden Metalle ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$ ). Darauf wird durch einen kräftigen Wasserstrahl, welchen man in die Flasche leitet, ein feines graues Pulver abgeschlämmt, welches auf der Oberfläche des Quecksilbers und zwischen den Kügelchen vertheilt liegt und aus den Oxyden der fremden Metalle besteht, dann das Quecksilber nach dem Trocknen filtrirt. Je nach dem Grade der Verunreinigung des Quecksilbers muss die Operation wiederholt werden (Brühl). Sehr brauchbares Verfahren.

2) Durcheinmaliges oder wiederholtes Destilliren ist unreines Quecksilber rein zu gewinnen, allein die Destillation ist umständlicher als die oben angegebenen Reinigungsmethoden auszuführen, sie muss mit Sorgfalt auf einem Ofen über Kohlenfeuer ausgeführt werden, da das Metall beim Sieden leicht stösst und ein damit erfolgendes Heben und Zurückschlagen der Retorte diese gefährdet. Man nimmt nicht zu viel, nicht über 1·5 Kg Quecksilber auf einmal in eine Retorte von starkem Glas, welche nur halb davon erfüllt sein darf, bedeckt es mit Eisenfeile, um beim Sieden ein Ueberspritzen zu verhindern, und erhitzt die Retorte weniger unter dem Boden, als an den Seiten, damit die Quecksilberdämpfe von der Oberfläche ausgehen, eine Quecksilberschicht nicht zu durchbrechen brauchen. Sie verdichten sich schon im Retortenhals und es fliesst das Quecksilber in eine etwas Wasser enthaltende Glasvorlage, welche von aussen mit Wasser gut abgekühlt werden muss. Gut ist es den Retortenhals mit einer Pergamentpapierröhre zu verlängern und ihr offenes Ende in das Wasser der Vorlage eintauchen zu lassen, nur darf die Röhre nicht ganz luftdicht an den Retortenhals schliessen, damit nicht schon bei der geringsten Abkühlung der Retorte das kalte Wasser der Vorlage in den heissen Retortenhals steigen und diesen zersprengen kann. Eine auf dem überdestillirten Quecksilber gewöhnlich befindliche Oxydschicht wird ihm durch Waschen mit Salzsäure leicht entzogen, dann wird es mit Wasser gewaschen, getrocknet und wenn nöthig filtrirt. Um grössere Mengen Quecksilber zu destilliren, um z. B. Quecksilber aus Amalgamen, wie Spiegelbelegabfälle (Hg und Sn), durch Destillation wieder zu gewinnen, müssen eiserne Retorten verwendet werden. Hervorzuheben ist es, dass schon sehr kleine Mengen Blei und Zink die Destillation des Quecksilbers sehr verzögern, andere Metalle nicht, ja Platin dieselbe sogar be-

schleunigt (Millon). Den Grund jener Verzögerung sucht Barreswil in dem Umstand, dass die beiden Metalle sich oxydiren und die Oxyde als Schicht über dem Quecksilber liegend die Dampfbildung erschweren.

Reines Quecksilber wird übrigens auch durch Destillation von reinem Quecksilberoxyd neben Sauerstoff erhalten (I. 276), es muss das überdestillirende Quecksilber aber durch Schütteln mit etwas warmer verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure von einer Spur Oxyd befreiet werden; es wird ferner durch Destillation eines Gemenges von Quecksilberchlorid und Eisenfeile (wobei es überdestillirt und Eisenchlorür hinterbleibt) erhalten ( $\text{HgCl}_2 + \text{Fe} = \text{Hg} + \text{FeCl}_2$ ).

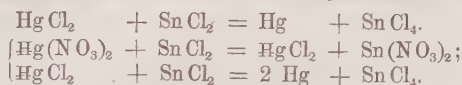
Reines Quecksilber ist fast silberweiss, glänzend, flüssig, in sehr dünnen Schichten violettblau durchscheinend, geruch- und geschmacklos, hat bei 0° (gegen Wasser von 4°) 13·395 (Kopp), bei 4° (gegen Wasser von 4°) im Vacuum gewogen 13·594 (Balfour Stewart), bei 15° = 13·573 spec. Gew. (Holzmann). Es erstarrt bei — 39·44° unter starker Contraction zu einer aus regulären Octaëdern bestehenden, schneid- und hämmerbaren, zinnweissen Masse von 14·391 spec. Gew. (Hutchins), dehnt sich beim Erwärmen ziemlich gleichmässig aus, siedet bei 357·25° (Regnault), giebt dabei farblosen Dampf von 6·976 spec. Gew., hinterlässt keinen Rückstand, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, sogar noch bei — 13° und darunter (Regnault). Da Quecksilberdämpfe auf den Thier- und Pflanzenorganismus giftig wirken, bei längerem Einathmen Speichelfluss und Lockern der Zähne verursachen, so ist bei längerem Arbeiten mit grösseren Mengen Quecksilber, wie es z. B. bei Gasanalysen nöthig ist, Vorsicht zu beobachten. Ammoniakgas hebt nach J. Meyer die schädliche Wirkung der Quecksilberdämpfe auf, man braucht nur zeitweise im Arbeitsraum Ammoniakgas zu entwickeln, Pappenheim empfiehlt Schwefel als Streupulver zu gleichem Zweck zu verwenden.

Es bleibt in trockner und feuchter Luft unverändert, bedeckt sich nur bei einem Gehalt an fremden Metallen mit einer grauen Oxydschicht. Es ist einer sehr feinen Vertheilung fähig; durch Zusammenschütteln mit Wasser, Weingeist, Aether, Terpentinöl, nach Böttger besonders mit Essigsäure, nach Millon mit wässriger Lösung von Calcium-, Ammoniumchlorid und Salpeter, ebenso beim Zusammenreiben mit Zucker, Gummi, Kreide, Magnesia, Fett verwandelt es sich in ein dunkelgraues Pulver, das aus Quecksilberkügelchen besteht, welche durch die fremden Stoffe getrennt sind und bei Entfernung derselben wieder zusammenlaufen. Fein vertheiltes Quecksilber war der Aethiops per se.

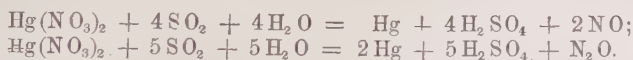
In Wasser, Weingeist und Aether ist das Quecksilber nicht löslich, es verdampft aber darin spurenweis wie in der Luft, namentlich beim Erhitzen mit diesen Flüssigkeiten. Es zersetzt Wasser auch in hoher Temperatur nicht, bleibt in Wasser unverändert,

Zu erkennen ist das Quecksilber leicht an seinen physikalischen Eigenschaften, seiner Flüchtigkeit beim Erhitzen auf Kohle, wobei kein Beschlag entsteht, seiner Sublimation in Form kleinster Kügelchen beim Erhitzen in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen. Um es in Verbindungen nachzuweisen, werden sie in solchem Glasröhrchen mit Soda und Kaliumcyanid gemengt geglüht, wobei das Metall als grauer Anflug sublimirt, der sich mit einem Glasstäbchen zu Tröpfchen vereinigen lässt; oder sie werden nach Bunsen mit Soda und Salpeter gemischt in solchem Glasröhrchen erhitzt und die sich entwickelnden Dämpfe gegen den Boden einer mit Wasser gefüllten Porcellanschale geleitet, er wird sich mit einem grauen Ueberzug bedecken, der sich beim Zusammenschieben mit Papier zu kleinen Tröpfchen vereinigt. Eine nichtleuchtende Flamme färbt sich durch Quecksilberdampf nicht, das Funkenspectrum des Quecksilbers, durch Ueberschlagen elektrischer Funken zwischen mit Quecksilberchloridlösung befeuchtete Electroden von Platinblech erhalten, zeigt eine glänzende blaue Linie, welche mit der einen des Silberspectrums fast zusammenfällt, und eine ebenso glänzende blaue neben zwei dicht neben einander liegenden grünlichgelben (Lecoq de Boisboudran).

Leicht ist aus Quecksilbersalzlösungen das Metall auszuscheiden. Stellt man ein blankes Kupferblech in eine schwach saure Lösung, oder reibt man diese darauf, so amalgamirt sich das Kupfer oberflächlich, es bedeckt sich mit einer ziemlich fest anhaftenden Quecksilberschicht ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu} = \text{Hg} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ). Zinnchlorür fällt aus den Lösungen, namentlich beim Erwärmen, fein vertheiltes Metall als graues Pulver, das mit etwas Salzsäure übergossen, erwärmt, dann in einem Porcellanschälchen mit Wasser abgewaschen und getrocknet sich durch Zusammendrücken mit einem Glasstab zu glänzenden Kügelchen vereinigt, zuweilen entsteht auch erst weisses Quecksilberchlorür, das weiter durch Zinnchlorür zu Quecksilber reducirt wird:



Schwefeldioxyd scheidet aus Quecksilbersalzlösungen ebenfalls fein vertheiltes Quecksilber aus, wobei neben Schwefelsäure Stickoxyd oder Stickoxydulgas entsteht:



Für die Erkennung des Quecksilbers in seinen Lösungen ist zu beachten, dass Quecksilberoxydulsalze sich anders gegen Reagentien verhalten wie Quecksilberoxydsalze, die letzteren auch gegen mehrere Reagentien sich anders verhalten wie das Chlorid, Bromid und Cyanid des Quecksilbers, während sonst in der Regel Metalloxydsalze und Chloride u. s. w. in ihren Reactionen übereinstimmen. Hier wird die Verschiedenheit dadurch bedingt, dass die genannten Haloidsalze bestandiger als Oxydsalze sind, also schwerer zersetzt werden als diese. Da Quecksilberoxydulsalze öfter durch Salzsäure und lösliche Chloride in Quecksilberchlorid verwandelt werden, so ist in vielen solcher Lösungen

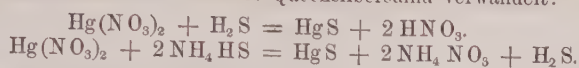
Quecksilberchlorid, was für die Erkennung des Quecksilbers wohl zu beachten ist.

Aus Quecksilberoxydulsalzlösungen, von denen die der Salze mit schwachen Säuren oft schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, schneller beim Sieden unter Abscheidung von Metall und Bildung von Oxydsalzen zersetzt werden, namentlich aus Quecksilberoxydulnitratlösung fallen Kalium- und Natriumhydroxyd: Schwarzes, in überschüssigen Reagentien unlösliches Quecksilberoxydul ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$ ); Ammoniak: Schwarzes basisches Mercurodiammoniumnitrat ( $3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, 2\text{HgO}, \text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ ); Natriumcarbonat: Schmutzig-weisses, bald schwarz werdendes basisches Quecksilberoxydulcarbonat, dagegen Natriumhydrocarbonat weisses neutrales Carbonat; Ammoniumcarbonat: Grauen bis schwarzen Niederschlag; Natriumphosphat: Weisses, bei längerem Sieden mit Wasser grau werdendes Quecksilberoxydulphosphat; Kaliumchromat: Ziegelrothes basisches Quecksilberoxydulchromat, das beim Sieden mit wenig Salpetersäure prächtig rothes neutrales Chromat wird ( $4\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_4(\text{CrO}_4)_3\text{O} + 6\text{KNO}_3 + 2\text{HNO}_3$ ); Wasserstoffsulfid und Ammoniumhydrosulfid: Schwarzes, in überschüssigen Reagentien, in Salzsäure unlösliches, in Salpeter-Salzsäure lösliches Gemenge von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfid ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + \text{Hg} + 2\text{HNO}_3$ ); Salzsäure und lösliche Chloride: Weisses, am Licht sich nicht schwärzendes Quecksilberchlorür ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{HgCl}_2 + 2\text{HNO}_3$ ), das beim Erhitzen unverändert sublimirt, in Salzsäure unlöslich ist, sich aber beim Sieden mit concentrirter Salzsäure theilweis in Quecksilberchlorid und Metall zersetzt, beim Uebergiessen mit Kalilauge schwarzes Oxydul wird ( $\text{HgCl}_2 + 2\text{KOH} = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ ), auch beim Uebergiessen mit Ammoniak schwarz wird; Kaliumjodid: Grün-gelbes Quecksilberjodür ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KNO}_3$ ), das sich im überschüssigen Reagens unter Hinterlassung von Quecksilber als Kaliumquecksilberjodid löst ( $\text{HgJ}_2 + \text{KJ} = \text{HgKJ}_3 + \text{Hg}$ ). Bariumcarbonat fällt aus der Lösung nach und nach Quecksilberoxyd und Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur, Zink graues, fein vertheiltes, metallisches Quecksilber, ohne sich selbst zu amalgamiren.

Aus Quecksilberoxydsalzlösungen, deren Salze sich nur unter Zusatz von Säuren in Wasser lösen, durch viel Wasser unter Abscheidung von basischen Salzen zersetzt werden, namentlich aus Quecksilberoxydulnitratlösung fallen Kalium- und Natriumhydroxyd: Erst röthbraunes basisches Quecksilberoxydulnitrat, dann gelbes Quecksilberoxyd, das im Ueberschuss der Reagentien unlöslich ist ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$ ); Ammoniak oder Ammoniumcarbonat: In geringer Menge zugesetzt weisser, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag, in grösserer Menge zugesetzt weisses, in Salpetersäure lösliches Mercuri-Oxymereuridiammoniumnitrat ( $3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{Hg-O-Hg})(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), weshalb in sehr sauren Lösungen kein Niederschlag entsteht; Natriumcarbonat und Natriumhydrocarbonat: Rothbraunes basisches Quecksilberoxydulcarbonat ( $4\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Hg}_4(\text{CO}_3)_3\text{O} + 8\text{NaNO}_3 + 3\text{CO}_2$ ); Natriumphosphat: Weisses, in der freien Säure der Quecksilberoxydulnitratlösung etwas lösliches Quecksilberoxydulphosphat; Kaliumchromat: Gelbes, bald orangeroth werdendes Quecksilberoxydulchromat, das in Salpetersäure löslich ist; Wasserstoffsulfid und Ammoniumhydrosulfid: In geringer Menge zugesetzt weisses Quecksilbersulfidoxydulnitrat, in grösserer Menge einen erst gelben, dann braun werdenden Niederschlag, der endlich in schwarzes Quecksilbersulfid übergeht, in überschüssigen Reagentien, Salzsäure



oder Salpetersäure unlöslich, in Salpeter-Salzsäure löslich ist und beim Erhitzen im Glasröhrchen sich in rothes Quecksilbersulfid verwandelt:



Salzsäure oder lösliche Chloride fällen Quecksilberoxydnitratlösung nicht; Kaliumjodid scheidet daraus erst gelbes, rasch scharlachroth werdendes Quecksilberjodid ab ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KNO}_3$ ), das sich leicht und vollständig im Ueberschuss vom Reagens als Kaliumquecksilberjodid löst ( $\text{HgJ}_2 + \text{KJ} = \text{HgKJ}_3$ ); Oxalsäure fällt weisses Quecksilberoxydoxalat, Eisenoxydulsulfat metallisches Quecksilber ( $3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{FeSO}_4 = 3\text{Hg} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_6 + 2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ), Bariumcarbonat rothbraunes basisches Quecksilberoxydcarbonat, Zink graues, fein vertheiltes metallisches Quecksilber, ohne sich selbst zu amalgamiren.

Aus Quecksilberchloridlösung, welche schwach sauer reagirt, durch Wasser nicht zersetzt wird, fällen Alkalihydroxyde, -carbonate, Kaliumjodid, Wasserstoffsulfid und Ammoniumhydrosulfid dieselben Verbindungen wie aus Quecksilberoxydnitratlösung, aber sie giebt anderen Reactionen wie diese mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, welche weisses, in überschüssigen Reagentien unlösliches Quecksilberamidochlorid fällen ( $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ), mit Natriumhydrocarbonat, das eine verdünnte Lösung nicht trübt, eine concentrirte trübt und daraus nach einiger Zeit, oder beim Sieden sogleich, einen rothen Niederschlag fällt; Natriumphosphat, Oxalsäure, Eisenoxydulsulfat und Bariumcarbonat fällen die Chloridlösung nicht. Durch diese Verschiedenheit in den Reactionen unterscheiden sich Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydnitrat wesentlich von einander.

Quecksilberoxydulsalze und Quecksilberoxydsalze unterscheiden sich namentlich von einander durch ihr Verhalten gegen Alkalihydroxyde, Salzsäure, Ammoniak und Kaliumjodid. Aus der Lösung beider Salze fällt verdünnte Salzsäure aus dem Oxydulsalz entstehendes Chlorür, und aus dem davon Abfiltrirten überschüssiges Natriumhydroxyd gelbes Quecksilberoxyd. Zu berücksichtigen ist übrigens bei der Erkennung und Nachweisung der Quecksilbersalze, dass viele gleichzeitig gelöste organische Substanzen die Reactionen ändern, vor Allem die Farbe der Niederschläge, dass sie nicht selten auch eine Reduction von metallischem Quecksilber aus den Lösungen veranlassen.

Durch die Löslichkeit des Quecksilbercyanids und Quecksilberchlorids in Wasser unterscheidet sich Quecksilber von Silber, dessen Cyanid und Chlorid darin unlöslich sind, durch die Farbe des Quecksilberjodids vom Blei, dessen Jodid gelb ist, durch die Unlöslichkeit seines schwarzen Sulfids in Salpetersäure vom Cadmium, dessen orangegelbes Sulfid sich darin löst, durch die Fällung seiner sauren Lösungen mit Wasserstoffsulfid vom Zink, dessen Lösung bei Gegenwart freier Säure durch das Reagens nicht gefällt wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers wird es in Chlorür, Sulfid, seltener in Oxyd übergeführt und aus deren Mengen die des Quecksilbers berechnet, nicht häufig wird es als Metall abgeschieden und gewogen.

Als Chlorür kann es direct in Quecksilberoxydullösungen bestimmt werden, welche gleichzeitig keine Metalle enthalten, deren Chloride unlöslich in Wasser sind. Quecksilberoxydul und seine in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich in kalter verdünnter Salpetersäure meistens als Oxydulnitrat auf, wenn jede Erwärmung vermieden wird, die eine Bildung von Oxydnitrat veranlasst. Solche Lösung kann zur Bestimmung verwendet werden. Man ver-

setzt die nicht zu saure, stark verdünnte kalte Lösung mit Natriumchloridlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt ihn absetzen, sammelt ihn auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit Wasser, trocknet das Filter bei 100° und wägt: Gewicht des Filters mit Chlorür — Gewicht des Filters = Gewicht des Quecksilberchlorürs,  $\text{HgCl}_2$ , von dem 100 Th. = 84.94 Th. Quecksilber entsprechen.

Soll das Quecksilber zur Bestimmung als Chlorür aus Quecksilberoxydlösungen gefällt werden, so versetzt man die ziemlich stark verdünnten Lösungen mit Salzsäure und überschüssiger phosphoriger Säure, wie sie durch Oxydation von Phosphor an feuchter Luft zu erhalten ist, lässt die Mischung 12 Stunden kalt, oder doch nicht über 60° warm stehen, filtrirt das dann vollständig abgeschiedene Chlorür ab und bestimmt seine Menge wie oben angegeben ist:



Als Sulfid wird es direct in Quecksilberoxydsalzlösungen bestimmt, wenn sie sonst keine Metalle gleichzeitig enthalten, deren Sulfide in Säuren unlöslich sind. Quecksilberoxyd und seine in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich in Salpetersäure oder Salzsäure als Oxydnitrat resp. Chlorid. Quecksilbersulfid löst sich in erwärmter Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumchlorat als Chlorid; beim Lösen ist wohl zu beachten, dass beim Verdampfen einer Chloridlösung selbst im Wasserbade etwas Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen entweicht. Man leitet in solche nicht zu saure, verdünnte Lösung von Quecksilberoxydnitrat oder Quecksilberchlorid Wasserstoffsulfidgas bis zur Sättigung ein, sammelt den Niederschlag nach kurzem Absetzen auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser, trocknet das Filter bei 100° und wägt: Gewicht des Filters mit Niederschlag — Gewicht des Filters = Gewicht des Quecksilbersulfids,  $\text{HgS}$ , von dem 100 Th. = 86.21 Th. Quecksilber entsprechen. Sollte dem Quecksilbersulfid durch Einwirkung von gleichzeitig gelöstem Eisenchlorid, Eisenoxysalz, Chlor u. a. Stoffen auf Wasserstoffsulfid etwas Schwefel beigemischt sein, so zieht man es nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Filter wiederholt mit reinem Kohlenstoffsulfid aus, bis die ablaufenden Tropfen beim Verdunsten auf einem Uhrgläschen keinen Rückstand hinterlassen.

Von den zu maassanalytischen Bestimmungen des Quecksilbers vorgeschlagenen Methoden ist die folgende am einfachsten. Sie setzt eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat voraus und gründet sich darauf, dass Natriumphosphat eine Quecksilberchloridlösung nicht fällt, aus Quecksilberoxydnitratlösung aber anfangs flockiges, bald krystallinisch werdendes weisses Quecksilberoxydphosphat ausscheidet, und dies, so lange es noch nicht krystallinisch geworden ist, sich leicht in Kochsalzlösung unter Bildung von Natriumphosphat und Quecksilberchlorid löst (Liebig):



Kennt man daher die zur Lösung des gefällten Quecksilberoxydphosphats erforderliche Menge Natriumchlorid, so ergibt sich aus ihr die des Quecksilbers, es entsprechen 2 Mol. Natriumchlorid = 1 Atom Quecksilber, oder 58.5 Th.  $\text{NaCl}$  = 100 Th.  $\text{Hg}$ .

Zur Ausführung der Bestimmung werden gebraucht:

1)  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalzlösung; es werden 5.85 g reines Natriumchlorid (Steinsalz) in Wasser zu 1 l gelöst, 1 cem = 0.00585 g  $\text{NaCl}$  = 0.01 g  $\text{Hg}$ .

2) Quecksilberoxydnitratlösung von bestimmtem Gehalt; es werden 20 g reines Quecksilberoxyd in der nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, die nicht zu saure Lösung wird mit Wasser zu 1 l verdünnt.

3) Gesättigte wässrige Natriumphosphatlösung. Um den Titre der Quecksilbernitratlösung festzustellen bringt man 10 cbcm derselben in ein Becherglas, lässt dazu aus einer Bürette 3 bis 4 cbcm Natriumphosphatlösung fließen, dann sogleich, ehe der Niederschlag krystallinisch werden kann, Kochsalzlösung, bis er eben gelöst ist und liest die bis dahin gebrauchte Menge ab. Angenommen es sind 20.5 cbcm Kochsalzlösung gebraucht, so bringt man eine ebenso grosse Menge derselben Kochsalzlösung in ein Becherglas, setzt 3 bis 4 cbcm Natriumphosphatlösung zu und lässt zu dieser Mischung aus einer Bürette unter Umrühren von derselben Quecksilberlösung fließen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht und notirt die verbrauchte Menge. Sind dazu 10.2 cbcm Quecksilberlösung gebraucht, so ergibt sich der Gehalt der letzteren aus der Betrachtung, dass 20.5 und  $20.5 = 41$  cbcm Kochsalzlösung 10 und  $10.2 = 20.2$  cbcm Quecksilberlösung entsprechen. Da nun 1 cbcm Kochsalzlösung 0.01 g Hg entspricht, so entsprechen 41 cbcm  $= 0.41$  g Hg, welche in 20.2 cbcm Quecksilberlösung enthalten sind.

Mit der Kochsalzlösung kann man nun ebenso in jeder verdünnten Quecksilberlösung das Quecksilber bestimmen, welche es als Oxydnitrat enthält und frei von Chlor-, Jod- und Bromverbindungen ist.

Zu prüfen ist das Quecksilber auf Zinn, Antimon, Blei, Wismuth, Kupfer und Zink. Bei Gegenwart fremder Metalle überhaupt bildet es beim Fortrollen über eine schwach geneigte ebene Fläche keine kugelförmige Tropfen, sondern bleibt haften, bildet sog. Schweife, auch bleibt es beim Schütteln im Glase nicht glänzend, bildet eine graue Haut, welche die Glaswandung überzieht. Da die fremden Metalle meistens nur in geringer Menge im Quecksilber vorkommen, so darf man zu ihrer Nachweisung nicht zu wenig Quecksilber lösen. Man erhitzt nach Fresenius 100 g mit mässig concentrirter überschüssiger Salpetersäure, damit es sich als Quecksilberoxydnitrat löst. Bleibt ein Rückstand, so wäre er auf Antimonoxyd und Metazimmsäure zu prüfen: er wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure erhitzt, die saure Lösung mit Wasser verdünnt und mit einem Stückchen Zink versetzt, welches eventuell Zinn und Antimon fällen würde; beide Metalle werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche nur Zinn und etwa überschüssiges Zink lösen würde, während Antimon ungelöst bliebe, sich hinterher aber in Königswasser löste. Die salzsaure Lösung giebt bei einem Zinngehalt mit Wasserstoffsulfid dunkelbraunes Zinnsulfid, die Königswasser-Lösung bei einem Antimongehalt mit Wasserstoffsulfid orangefarbenes Antimonsulfid.

Die klare Quecksilberoxydnitratlösung wird mit 56 g reiner, vorher mit der doppelten Menge Wasser vermischter Schwefelsäure versetzt in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur Entfernung aller Salpetersäure erhitzt. Dann verdünnt man ihn mit Wasser, spült das Gemisch von gelösten und ungelösten Sulfaten in eine geräumige Stöpselflasche, neutralisirt es mit Ammoniak, fügt überschüssiges Ammoniumhydrosulfid dazu und digerirt 24 Stunden lang in gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln. Darnach wird die über dem dichten schwarzen Sulfidniederschlag stehende gelb gefärbte Flüssigkeit abfiltrirt, der Niederschlag mit wasserstoffsulfidhaltigem Wasser ausgewaschen.

In diesem Filtrat sind eventuell Antimon und Zinn als Sulfosalze gelöst, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure fallen deren Sulfide neben Schwefel nieder. Der nach 2 bis 3 Tagen abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, nach dem Trocknen mit Kohlenstoffsulfid ausgewaschen, um den Schwefel aufzulösen und bleibt darnach ein Rückstand, so ist er in concentrirter Salzsäure zu lösen und die Lösung wie oben angegeben auf Zinn und Antimon zu prüfen.



Den in dem Filter befindlichen Quecksilbersulfidniederschlag spritzt man in eine Kochflasche, setzt zu dem etwa 500 cbcm betragenden Inhalt 50 cbcm reine Salpetersäure (1·2 spec. Gew.) und etwa 1 g Ammoniumnitrat, erhitzt eine Stunde zum gelinden Sieden. Dann wird filtrirt, das ungelöst gebliebene Quecksilbersulfid mit Wasser ausgewaschen, die salpetersaure Lösung aber unter Zusatz reiner überschüssiger Schwefelsäure bis zur Entfernung aller Salpetersäure verdampft. Ist Blei vorhanden, so bleibt es als weisses Sulfat ungelöst zurück, wenn der Verdampfungsrückstand mit Wasser verdünnt mit einem gleichen Volumen Weingeist vermischt wird; sind Kupfer und Wismuth zugegen, so werden sie aus dem Filtrate vom Bleisulfat nach dem Verdunsten des Weingeistes durch Wasserstoffsulfid als Sulfide gefällt, und ist Zink vorhanden, so wird die nun sicher blei-, kupfer- und wismuthfreie Lösung in einer ganz damit gefüllten Flasche mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Ammoniumhydrosulfid vermischt 24 Stunden stehen gelassen, wonach sich Zinksulfid abgeschieden haben wird, das aber auch eine Spur Eisensulfür enthalten kann, wenn Reagentien und Filter nicht ganz eisenfrei waren.

Schliesslich glüht man eine Probe des mit kochender verdünnter Salpetersäure erschöpften und getrockneten Quecksilbersulfids in einem Porcellantiegel, war gut gearbeitet, so darf es keinen Rückstand hinterlassen.

Anwendung findet das Quecksilber in der Pharmacie zur Darstellung vieler Präparate, welche zum Theil recht häufig als Heilmittel verwendet werden; einige enthalten das Quecksilber ganz oder doch grösstentheils metallisch, und zwar fein vertheilt, denn nur in diesem Zustande wirkt es auf den Organismus, unvertheilt flüssig ist es unwirksam, jedenfalls unschädlich:

*Emplastrum Hydrargyri*, Quecksilberpflaster (*Emplastrum mercuriale*). Nach der Pharm. germ. werden 8 Th. Quecksilber mit 4 Th. Terpentin unter Zusatz von etwas Terpentinöl sehr sorgfältig verrieben, dann dazu unter fortwährendem Umrühren ein durch Zusammenschmelzen von 24 Th. Bleipflaster und 6 Th. gelbem Wachs erhaltenes Gemisch gesetzt und die Mischung nach dem Erkalten in Stangen ausgerollt. In dem grauen Pflaster sollen mit blossen Auge keine Quecksilberkügelchen zu erkennen sein. Quecksilber und Terpentin werden in einem flachen, eisernen Mörser mittelst eines hölzernen Pistills so lange zusammengerieben, bis in einer Probe der auf einem Kartenblatt aufgestrichenen breiförmigen, zähen Masse keine Quecksilberkügelchen mehr zu sehen sind. Dabei bilden die Säuren des Terpentins aus einer geringen Menge Quecksilber bei gleichzeitigem Luftzutritt etwas Oxydulsalze, welche neben der bei weitem grösseren Menge fein vertheilten Quecksilbers im Gemenge bleiben; und wird diesem das zusammengeschmolzene Gemenge von Bleipflaster und Wachs nicht zu heiss zugefügt, so fliesst das Quecksilber nicht, wie sonst in hoher Temperatur, zu grösseren Kügelchen zusammen, das allen Anforderungen entsprechende Pflaster lässt sich nach dem Erkalten leicht zu Stangen ausrollen.



Unguentum Hydrargyri cinereum, Graue Quecksilbersalbe (Unguentum Neapolitanum, Ungt. mercuriale). Nach der Pharm. germ. werden 6 Th. gereinigtes Quecksilber mit 1 Th. alter grauer Quecksilbersalbe gut verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind (s. Empl. Hydrarg.), dann wird dem Gemisch eine durch Zusammenschmelzen von 4 Th. Talg und 8 Th. Schweineschmalz erhaltene und halb erkaltete Masse zugesetzt, das Ganze gleichmässig gemischt. Die so erhaltene bläulichgraue Salbe soll keine mit blossem Auge wahrzunehmende Quecksilberkügelchen enthalten.

Würde das Quecksilber mit frischem Schweineschmalz verrieben, so wäre es nur ein Gemisch von Fett und fein vertheiltem Quecksilber, so aber wird es mit alter Salbe verrieben, die neben Quecksilber etwas Quecksilberoxydulsalze der Fettsäuren enthält, welche beim Ranzigwerden von Fetten frei werden und unter gleichzeitiger Mitwirkung der Luft aus fein vertheiltem Quecksilber Oxydulsalze bilden. Demnach ist auch die nach der Pharm. germ. frisch dargestellte Salbe nicht ausschliesslich ein Gemenge von Fett und Quecksilber, sondern sie enthält etwas fettsaure Oxydulsalze, deren Menge mit der Zeit, wenn das Fett ranzig wird, zunimmt. Fettsaure Quecksilberoxydulsalze sind in alter Salbe unter anderen von Danovan und von Voit nachgewiesen, Bärensprung will darin auch Quecksilberoxydul gefunden haben, Oettinger dagegen weder die ersteren noch das letztere.

Früher wurden noch andere Präparate in der Medicin verwendet, in denen fein vertheiltes metallisches Quecksilber enthalten war, welche ihres schwarzen Aussehens wegen Mohr, Aethiops, genannt wurden:

Aethiops saccharatus, 1 Th. Quecksilber mit 2 Th. weissem Zucker innig verrieben; A. gummosus, statt des Zuckers mit 2 Th. arabischem Gummi, A. alka-lisatus mit 2 Th. weisser Magnesia, A. cretaceus mit 2 Th. Kreide innig verrieben. Letzterer, das Grey powder der Engländer, durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Kreide mittelst Dampfkraft erhalten, soll bis 14 Proc. Quecksilberoxydul und Oxyd enthalten, woraus sich seine oft energische Wirkung bei innerlichem Gebrauch erklären lässt. Beschränkte Verwendung fand ferner:

Aqua mercurialis; das durch Sieden oder längeres Digeriren einer beliebigen Menge Quecksilber mit Wasser erhalten und vom Quecksilber abgossen dispensirt wurde. Ein solches Wasser hält kein Quecksilber gelöst, aber frisch bereitet ist etwas Quecksilberdampf in ihm suspendirt, was daran zu erkennen ist, dass ein hineingelegtes Goldblättchen sich amalgamirt.

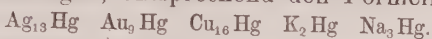
Ausser zu pharmaceutischen Präparaten findet Quecksilber Verwendung zur Anfertigung physikalischer Instrumente, als Sperrflüssigkeit bei Gasanalysen, beim Vergolden im Feuer, zur Darstellung von Amalgamen, die bei chemischen Arbeiten, in der Industrie z. B. zur Spiegelbelegung, in der Technik zur

Extraction von Gold und Silber aus Gesteinen und Erzen gebraucht werden.

Verbindungen des Quecksilbers. Reines Quecksilber bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, auch beim Schütteln mit Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff unverändert, es giebt nur bei Gegenwart fremder Metalle beim Schütteln mit Sauerstoff oder Luft ein graues, pulvriges Gemenge der fremden Metalloxyde mit fein vertheiltem Quecksilber. Bei längerem Erhitzen an der Luft bis nahe zu seinem Siedpunkt oxydirt es sich oberflächlich ohne Feuererscheinung, dagegen zersetzt es Wasser bei keiner Temperatur. Mit Schwefel verbindet es sich direct, wenn es damit zusammengerieben wird, oder ein Gemenge beider Elemente erhitzt wird, mit Chlor ist es bei gewöhnlicher Temperatur, noch rascher in höherer, zu verbinden, beim Zusammenreiben mit Jod, beim Uebergiessen mit Brom geht es mit diesen Verbindungen ein. Im fein vertheilten Zustande, als Aethiops per se, vereinigt es sich beim Erwärmen mit seinem 1·5fachen Gewicht Phosphor zu schwarzem, nach dem Erkalten schneidbaren Quecksilberphosphid (Pelletier). Während es sich in Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure auch bei erhöhter Temperatur nicht löst, löst es sich in heisser concentrirter Schwefelsäure bei Ueberschuss von Quecksilber als Oxydulsulfat, bei Ueberschuss von Säure als Oxydsulfat unter Bildung von Wasser und Entwicklung von Schwefeldioxyd; in Salpetersäure löst es sich ebenfalls, bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei Säureüberschuss als Oxydulnitrat, beim Sieden mit Ueberschuss von Metall als basisches Oxydulnitrat, beim Sieden mit Ueberschuss von Säuren aber als Oxydnitrat; von Salpetersalzsäure wird es als Chlorid und Oxydnitrat gelöst, ersteres wird beim Erhitzen der Lösung mit Quecksilber, oder schon beim Schütteln derselben mit Quecksilber zu Chlorür reducirt. Alle Quecksilberverbindungen sind in Glühhitze flüchtig, nur dann nicht ganz, wenn sie mit feuerbeständigen Säuren gebildet sind.

Die Legirungen, welche das Quecksilber mit vielen anderen Metallen bildet, heissen Amalgame (S. 3). Bereits im 8. Jahrhundert sind Geber Amalgame mit den damals bekannten Metallen, ausser mit Eisen, bekannt. Sie entstehen theils beim directen Vereinigen des Metalls mit Quecksilber, zuweilen unter Abkühlung (Hg und Sn), oft unter Erwärmung, selbst Feuererscheinung (Hg und Na), theils entstehen sie, wenn Quecksilber aus Metallsalzlösungen ein Metall reducirt und es sogleich aufnimmt, oder ein Metall aus Quecksilbersalzlösung Quecksilber fällt und dies sich mit dem Metall vereinigt. Auch bei der elektrolytischen Zersetzung einiger Metallverbindungen entstehen

Amalgame, wenn das am — Pol ausscheidende Metall mit Quecksilber zusammentrifft (S. 187). Die quecksilberreichen Amalgame sind flüssig, die ärmeren fest und öfter krystallinisch; viele sind wenig beständig, es kann nach Joule aus manchen schon durch sehr hohen Druck alles Quecksilber ausgepresst, nach de Souza aus mehreren (Hg mit Zn, Pb, Sn, Bi, Cd) bei 440° alles Quecksilber ausgetrieben werden, andere wieder halten noch bei dieser Temperatur eine gewisse Menge Quecksilber zurück (Hg mit Ag, Au, Cu, K, Na), und hinterlassen ziemlich constant zusammengesetzte Verbindungen, entsprechend den Formeln



Mehrere Amalgame finden technische Verwendung, Natriumamalgam (S. 88) dient zur Reduction organischer Verbindungen durch den Wasserstoff, den sein Natrium in Berührung mit Wasser entwickelt. Um Natriumamalgam zu gewinnen trägt man je nachdem es verwendet werden soll 1 bis 3 Th. in Stücke zerschnittenes Natrium mittelst einer eisernen Zange unter Umrühren in einzelnen Stücken in 100 Th. Quecksilber, welches sich in einer Porcellanschale befindet und gelinde erwärmt ist; bei jedesmaligem Zusatz vereinigen sich die Metalle unter Zischen und Feuererscheinung. Es ist bei 1 Proc. Natrium flüssig, schon bei 1·25 Proc. breiförmig, bei wenig mehr starr, auch krystallinisch und mattsilberglänzend. Beim Stehen eines 3procentigen Amalgams unter Wasser bilden sich lange Nadeln von  $\text{Na}_2\text{Hg}_{12}$  (Kraut und Popp). Ammoniumamalgam s. S. 160. Cadmiumamalgam, durch Eintragen von Cadmiumspänen in Quecksilber erhalten, hinterlässt nach Abpressen des überschüssigen Quecksilbers ein Amalgam  $\text{Cd}_2\text{Hg}_5$ ; ein silberweisses Amalgam von 25·99 Th. Cd und 74·01 Th. Hg (König), von 21·74 Th. Cd und 78·26 Th. Hg (Stromeyer) erhärtet erst allmähig, wird deswegen als Zahnkitt gebraucht. Kupferamalgam entsteht beim Zusammenreiben von Kupferstaub mit etwas Quecksilbernitratlösung, wobei er oberflächlich amalgamirt (verquickt) wird, und Zusammenreiben desselben mit Quecksilber unter Wasser; bei 25 bis 30 Proc. Kupfer ist es bei 100° plastisch, wird nach längerer Zeit feinkörnig, krystallinisch und hart, so dass es als Kitt für Glasröhren und zum Abdrucken von Gravirungen sich eignet. Silberamalgam, als seltenes Mineral in der Rheinpfalz gefunden, erhält man als Silberbaum, arbor Dianae, wenn man Quecksilber in einer Silbernitratlösung liegen lässt, es wird bei der amerikanischen Silbergewinnung dargestellt. Zinnamalgam, das hauptsächlich zur Spiegelbelegung verwendet wird, besteht aus 1 Th. Hg und 4 Th. Sn; ein Amalgam von 1 Th. Zn, 1 Th. Sn und 2 Th. Hg ist Kienmeyer's Amalgam, es wird durch Zusammenreiben der festen oxydfreien Metalle in Form feinsten Spänes im warmen eisernen Mörser mit Quecksilber als homogene Masse erhalten und zum Ueberziehen der Reibkissen für Elektrisirmaschinen gebraucht (I. 104).

Mit Chlor verbindet sich Quecksilber in zwei Verhältnissen zu



Quecksilberchlorür (Mercurochlorid),  $\text{HgCl}_2$ , kommt als Mineral Quecksilberhornerz genannt selten bei Moschel in der Rheinpfalz, bei Almaden und in Idria vor, erscheint in sehr

kleinen, grauen, tetragonalen Krystallen zu Drusen vereinigt. Das künstlich bereitete Chlorür ist ein sehr viel gebrauchtes Medicament, in der Pharm. germ. aufgenommen als

**Hydrargyrum chloratum mite** (Calomel, Mercurius dulcis). Es scheint seit dem 16. Jahrhundert in Europa arzneilich verwendet worden zu sein, wurde nach Oswald Croll's und Beguin's Angaben vom Jahre 1608 durch Sublimation eines Gemenges von Aetzsublimat (Quecksilberchlorid) und Quecksilber erhalten. Schon zu jener Zeit wurde es mit ganz mysteriösen Namen, wie *Aquila alba*, *Draco mitigatus*, *Manna metallorum*, *Mercurius dulcis* bezeichnet, in der 2. Hälfte des vorigen Jahrh. nannte es wahrscheinlich Turquet de Mayerne höchst unpassend Calomel (*καλομελας*, schön schwarz), vielleicht weil es sich mit Alkalien schwärzt, und verschieden wurde es benannt, je nachdem es ein oder mehrere Male sublimirt worden war. Auch auf nassem Wege war es inzwischen dargestellt worden; wahrscheinlich hatte es Johann von Rocquetaillade schon im 14. Jahrhundert aus Quecksilber, Salpetersäure und Salmiak erhalten, Lemery berichtete 1675, dass es aus einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure durch Zusatz von Kochsalz oder Salzsäure gefällt werde und 1778 wies Scheele nach, dass der so gewonnene versüsste Sublimat, der auch *Mercurius praecipitatus albus* und *Lac mercurii* genannt wurde, mit dem durch Sublimation dargestellten identisch sei.

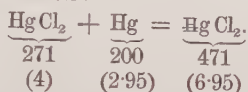
Die verschiedene Wirkung des ätzenden und des versüssten Sublimats meinte Lemery daraus erklären zu können, dass in dem letzteren die Säure an mehr Quecksilber gebunden, gewissermassen verdünnter als in ersterem sei, er wie Barchusen hielt sie beide für Verbindungen von Quecksilber mit mehr oder weniger Salzsäure. Andere meinten jedoch, dass das Metall nur im Calomel mit Salzsäure, im Aetzsublimat mit dephlogistisirter Salzsäure, (Chlor) verbunden sei, oder ersterer eine Verbindung von Salzsäure mit Quecksilberoxydul, letzterer eine solche mit Quecksilberoxyd sei, bis Davy, nachdem er im Chlor ein Element erkannt hatte, die noch gültige Ansicht aussprach, dass Calomel ein Chlorür, Aetzsublimat ein Chlorid des Quecksilbers sei.

Quecksilberchlorür bildet sich beim Zusammentreffen von Chlor mit überschüssigem Quecksilber, namentlich in erhöhter Temperatur ( $2\text{Hg} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2$ ); fällt aus einer Quecksilberoxydulnitratlösung auf Zusatz von Salzsäure oder Natriumchlorid; entsteht durch Reduction des Quecksilberchlorids mit Quecksilber, beim Erhitzen beider sublimirt Chlorür, beim Erwärmen der Chloridlösung mit Quecksilber fällt es nieder, ebenso beim Einleiten von Schwefeldioxydgas in die erwärmte Chloridlösung



(s. S. 501) (A. Vogel), beim Mischen derselben mit phosphoriger Säure (S. 492) (H. Rose), oder mit Eisenoxydulsulfat, Natronlauge und hinterher mit Schwefelsäure, wobei erst Eisenhydroxydul entsteht, welches Quecksilberchlorid zu Chlorür reducirt ( $2 \text{HgCl}_2 + 3 \text{Fe(OH)}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{Fe(OH)}_6$ ) und dann die Säure das gleichzeitig gefällte Eisenhydroxyd als Sulfat löst (Hempel); es scheidet sich ferner aus Quecksilberchloridlösung auf Zusatz oxydnitratfreier Quecksilberoxydulnitratlösung aus ( $\text{HgCl}_2 + \text{Hg(NO}_3)_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Hg(NO}_3)_2$ ) (Drechsel), und sublimirt beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Theile Quecksilberoxydulsulfat und Natriumchlorid ( $\text{HgSO}_4 + 2 \text{NaCl} = \text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Planche). Im Sonnenlicht wird Quecksilberchlorid in Lösung auch durch Oxalsäure zu Chlorür reducirt (Schoras, Uloth).

Die Pharm. germ. verlangt das Präparat durch Sublimation darzustellen, giebt aber keine Vorschrift dafür. Am einfachsten ist es durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilberchlorid mit Quecksilber zu erhalten:



Es werden 4 Th. Quecksilberchlorid und 3 Th. Quecksilber in einem Porcellanmörser mit etwas Weingeist befeuchtet verrieben, bis kein Quecksilber mehr in dem grauen Gemenge zu erkennen ist. Dies wird gleich im Mörser scharf getrocknet, ist dann schon grösstentheils Quecksilberchlorür geworden und wird in einen kurzhalsigen Glaskolben gebracht, den es nur zu  $\frac{1}{4}$  anfüllt. Der Glaskolben wird in ein Sandbad auf eine dünne Schicht Sand gestellt, darauf bis an den Hals in Sand gesteckt und so allmähig auf Kohlenfeuer erhitzt, bis aus seiner Oeffnung keine Feuchtigkeit mehr entweicht. Dann wird die Oeffnung mit einem Kreidestöpsel lose verschlossen, der Sand so weit entfernt, dass nur noch die untere Hälfte des Kolbens damit umgeben ist und nun so lange stark erhitzt, bis der Inhalt des Kolbens vollständig in dessen oberen Theil sublimirt ist, der Boden des Kolbens sich leer zeigt, was durch Hineinfahren mit einem glühend gemachten Eisendraht zu fühlen ist. Bei nicht zu rascher Steigerung der Temperatur lagert sich das Chlorür an der oberen Kolbenwandung in dichten krystallinischen Krusten ab.

Nach beendeter Sublimation wird der Glaskolben entweder gleich mit einer Zange aus dem heissen Sandbade herausgehoben und in ein nasses Tuch geschlagen, wobei das Glas zerspringt und sich leicht von den sublimirten Krusten ablösen lässt, oder er wird im Sandbade erkalten gelassen, erst nach mehreren

Tagen herausgenommen, wonach sich die Krusten zusammen- und von der Glaswand zurückgezogen haben werden, so dass sie nach dem Zerschlagen des Kolbens oft in einem Stücke herausgenommen werden können.

Bei der fabrikmässigen Darstellung des Quecksilberchlorürs wird häufig die des Quecksilberchlorids ganz umgangen, vielmehr gleich ein Gemenge von Quecksilberoxydulsulfat und überschüssigem Natriumchlorid erhitzt, wobei Quecksilberchlorür sublimirt und Natriumsulfat hinterbleibt:



Es werden 18 Th. Quecksilberoxydsulfat mit 8 Th. Quecksilber unter Befechten mit Wasser innig verrieben, bis alles Quecksilber fein vertheilt ist. Dann wird der Mischung eine gleiche Gewichtsmenge Kochsalzpulver zugesetzt, das Ganze in einem blanken eisernen Kessel erhitzt bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist. Auf den Kessel, welcher ein Gemenge von Quecksilberoxydulsulfat und Natriumchlorid enthält, wird ein Schwefelsäureballon mit dem Boden nach oben gekehrt gesetzt, dessen Oeffnung so weit abgesprengt worden ist, dass ihr Durchmesser nur etwas kleiner als der des Kessels ist, die Fugen zwischen Ballon und Kessel werden mit Papierstreifen verklebt, ein in dem Boden des Ballons eingebohrtes Loch wird mit einem Kreidestöpsel lose verschlossen und nach dem Trocknen des Lutums der Kessel erst mässig, allmähig stärker und zuletzt bis zum Rothglühen seines Bodens erhitzt, damit das gebildete Chlorür in den Ballon sublimirt. Nach beendeter Sublimation wird der Ballon vorsichtig abgenommen und nach einigen Tagen lässt sich das hinein sublimirte Chlorür nach dem Zusammenziehen leicht von dem Glas des zertrümmerten Ballons ablösen.

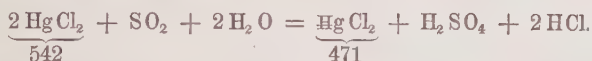
Das etwa aussen an dem sublimirten Chlorür anhaftende Quecksilber wird sorgfältig abgeschabt, dann wird es präparirt. Dies geschieht durch Zerreiben mit Wasser entweder in einem unglasirten Porcellanmörser, oder zweckmässiger auf einer geschliffenen Platte von hartem Sandstein, Basalt, auch Grünstein oder feinkörnigem Granit mit einem Läufer aus gleichem Material; Serpentinmörser und -platten sind dazu nicht geeignet, da sie zu weich sind, Glas und Marmorplatten auch nicht, weil bei ihrem Gebrauch das Alkali des Glases resp. das Calciumcarbonat des Marmors das Quecksilberchlorür theilweis in Oxydul verwandeln würde. Man reibt so lange bis der Schlamm zwischen den Fingern nicht mehr fühlbar ist, rührt ihn dann in einem Becherglase mit Wasser auf, giesst das feinste, länger suspendirt bleibende Chlorür auf ein Filter, präparirt das gröbere, schnell zu Boden sinkende noch weiter und fährt so fort, bis alles Chlorür auf dem Filter angesammelt sehr fein und zart erscheint. Hier wird es dann noch zur Entfernung anhaftenden Quecksilberchlorids mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Ablaufende weder durch Silbernitrat, noch durch Wasserstoffsulfid gefällt wird, endlich an einem mässig warmen dunklen Ort getrocknet.

Das Präpariren des Chlorürs lässt sich umgehen, wenn man bei der Sublimation seinen Dampf sehr rasch abkühlt, es wird

gleich als äusserst feines Pulver gewonnen. In Frankreich führte man das zuerst aus, indem man die Dämpfe in einen geräumigen Behälter treten liess, in den gleichzeitig von der entgegengesetzten Seite Wasserdampf einströmte; das Chlorür schlug sich mit dem Wasser als zartes Pulver nieder und brauchte nur getrocknet zu werden. Daher nennt die Pharm. germ. solches sehr fein vertheiltes Quecksilberchlorür

Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum, durch Dampf bereitetes Quecksilberchlorür. Jetzt führt man den Quecksilberchlorürdampf meistens mit zuströmender Luft durch ein von aussen abgekühltes eisernes Rohr in einen geräumigen hölzernen Kasten, der innen mit Glanzpapier ausgeklebt, oben mit Leinen überspannt und durch einen Trichter verschlossen ist und in einen gut ziehenden Schornstein führt. Der Dampf verdichtet sich rasch und in dem Condensationskasten sammelt sich sehr feines Chlorür. Seiner feinen Vertheilung wegen wird es bei Augenkrankheiten zum Einblasen und Einstäuben in die Augen als Heilmittel gebraucht, innerlich darf es aber nicht gereicht werden, weil es viel energischer wirkt als das fein präparirte sublimirte.

Dagegen kommt in Bezug auf arzneiliche Wirkung bei innerlichem Gebrauch ein Quecksilberchlorür dem fein präparirten sublimirten gleich, welches durch Reduction von Quecksilberchlorid in wässriger Lösung mit Schwefeldioxydgas als Niederschlag erhalten wird und einer Präparation bei krystallinischer Beschaffenheit nicht bedarf:



Nach dieser von Wöhler angegebenen Methode wird eine Lösung von 100 g Quecksilberchlorid in 8 l Wasser in einem Glaskolben mit Schwefeldioxydgas gesättigt und darauf der bedeckte Kolben mehrere Stunden im Wasserbade auf 70 bis 80° erwärmt. So starke Verdünnung der Lösung und solche Temperatur sind erforderlich, wenn, wie Satorius fand, das Quecksilberchlorid vollständig reducirt werden soll. Das nach dem Erwärmen ausgeschiedene Chlorür wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bis das Ablaufende weder durch Bariumnitrat, noch durch Silbernitrat getrübt wird, und bei mässiger Temperatur an einem dunklen Ort getrocknet.

Ein Quecksilberchlorür, welches noch feiner als das vorstehende vertheilt ist, und eben deshalb, sowie wegen eines leicht darin vorkommenden Gehalts an basischem Quecksilberoxydunnitrat viel energischer als das sublimirte präparirte wirkt, zum

innerlichen Gebrauch nicht verwendet werden darf, fällt aus Quecksilberoxydulnitratlösung auf Zusatz von Natriumchlorid:



Es werden 8 Th. krystallisirtes Quecksilberoxydulnitrat in einem Porcellanmörser mit einer Mischung von 16 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure (1·18 spec. Gew.) angerieben, dazu nach und nach 60 Th. Wasser gesetzt. Das Ganze wird in einem Glaskolben unter mässigem Erwärmen gelöst, die wenn nöthig zu filtrirende Lösung mit ihrem 8fachen Gewicht Wasser verdünnt und dazu eine Lösung von 2 bis 3 Th. Kochsalz gesetzt. Um hierbei die Fällung von basischem Quecksilberoxydulnitrat zu verhüten muss solcher Ueberschuss von Kochsalz genommen, die Mischung auch einige Zeit erwärmt werden. Das darnach gefällte Chlorür wird, nachdem es aus der an einem dunklen Ort gestandenen Mischung abgesetzt ist, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei Luftabschluss in mässiger Wärme getrocknet.

Ammoniumchlorid kann statt des Kochsalzes nicht genommen werden, da ein nicht zu vermeidender Ueberschuss desselben das gefällte Chlorür theilweis in Quecksilber und Quecksilberchlorid zerlegen. letzteres mit ihm zusammen ein lösliches Doppelchlorid bilden würde (s. S. 510); eher schon wäre Salzsäure zu verwenden, weil die dann frei werdende Salpetersäure doch zu verdünnt ist, um gemeinschaftlich mit überschüssiger Salzsäure eine nennenswerthe Menge Chlorür in lösliches Chlorid verwandeln zu können.

Das bei langsamem Sublimiren erhaltene Quecksilberchlorür bildet weisse, durchscheinende, glänzende, leicht zerreibliche, krustenförmige Massen von 6·56 spec. Gew. (Schiff), welche aus tetragonalen Krystallen bestehen, beim Ritzen mit dem Messer blassgelbes Pulver geben. Bei raschem Sublimiren gewonnen erscheint es mehr faserig, krystallinisch, oder als amorphes Pulver. Beide geben beim Präpariren ein sehr feines, weisses bis blassgelbes, schweres Pulver. Das nach Wöhler's Methode dargestellte ist dagegen ein blendendweisses, schimmerndes Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Krystallen besteht, welche meist zu regelmässigen Kreuzen vereinigt sind; auch das durch Kochsalz aus Oxydulnitratlösung gefällte ist ein sehr zartes, weisses Pulver, noch feiner vertheilt aber ist das durch Dampf dargestellte, beide werden beim Reiben unter starkem Druck gelblich. Das Chlorür ist geruch- und geschmacklos, färbt sich am Licht grau, beim Erhitzen gelb, verdampft bei Rothgluth vollständig ohne vorher zu schmelzen und giebt farblosen Dampf von 8·35 spec. Gew. bei 440° (Deville und Troost), in dem sich feuchtes Lackmuspapier bald röthet. Es



giebt nämlich beim Vergasen unter Zersetzung Quecksilber- und Quecksilberchloriddampf, welche erkaltend sich beide wieder zu Quecksilberchlorür verdichten, dem nicht selten etwas Quecksilberchlorid mit Wasser zu entziehen ist. Das Chlorid reagirt nun selbst sauer, ist aber das Chlorür etwas feucht, so giebt das Wasser bei seinem Erhitzen Veranlassung zur Bildung von Salzsäure, welche dann die saure Reaction bedingt.

In Wasser, Weingeist und Aether ist Quecksilberchlorür unlöslich; wird es aber unter Luftzutritt mit oft zu erneuenden grossen Mengen Wasser anhaltend gekocht, so verringert sich seine Menge, das zurückbleibende wird zum Theil graues Oxychlorür (Donovan und Gruner), in Lösung ist etwas Chlorid (Gruner) oder Oxychlorid (Guibourt). Es wird durch Säuren in verschiedener Weise, jedoch meistens erst in Siedhitze, zersetzt: Siedende concentrirte Salzsäure zerlegt es in geringe Mengen von Quecksilber und sich lösendes Chlorid ( $\text{HgCl}_2 = \text{Hg} + \text{HgCl}_2$ ), wässrige Blausäure nach Mialhe und Riegel in Quecksilber, lösliches Quecksilbereyanid und Wasserstoffchlorid ( $\text{HgCl}_2 + 2\text{HCy} = \text{Hg} + \text{HgCy}_2 + 2\text{HCl}$ ), siedende concentrirte Schwefelsäure in Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydulsulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas ( $\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgCl}_2 + \text{HgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ); concentrirte Salpetersäure löst es als Chlorid und Oxydnitrat unter Stickoxydgasentwicklung ( $3\text{HgCl}_2 + 8\text{HNO}_3 = 3\text{HgCl}_2 + 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ ); unter kalter wässriger schwefliger Säure wird es grau, in siedender grauschwarz, nach Vogel wahrscheinlich in Subchlorür verwandelt; in heisser Salpeter-Salzsäure löst es sich als Chlorid, auch in einer erwärmten Lösung von Quecksilberoxydnitrat als Oxydulnitrat (Drechsel).

Langsam erfolgt die Umwandlung des Chlorürs in Chlorid bei längerem Sieden mit Kalium- oder Natriumchloridlösung, und da eine solche Umwandlung auch bei der Temperatur des menschlichen Körpers stattfindet, so ist es wahrscheinlich, dass innerlich gereichtes Chlorür in Folge solcher Zersetzung mit Kochsalz im Organismus wirksam ist. Anders wie Alkalichlorid wirkt aber Ammoniumchlorid auf das Chlorür; denn wird es mit ihm gemischt erhitzt, oder wird es mit wässriger Ammoniumchloridlösung gekocht, so wird Quecksilber abgeschieden und es sublimirt, resp. löst sich Ammoniumquecksilberchlorid,  $\text{NH}_4\text{HgCl}_3$  (s. S. 510). Beim Uebergiessen mit wässrigen Alkalihydroxyd-, Alkalicarbonat- und Erdalkalihydroxydlösungen wird das Chlorür in schwarzes Quecksilberoxydul verwandelt ( $\text{HgCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$ ), durch Ammoniaklösung aber in schwarzes Dimercuroammoniumchlorid umgesetzt,  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ , ein

Ammoniumchlorid, in dem zwei Wasserstoffatome durch ein Doppelatom Quecksilber ersetzt sind; seine Bildung erfolgt zum Theil nach der Gleichung  $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2\text{HgCl}$ , es ist früher als Medicament unter dem Namen *Mercurius cinereus Saunderi* gebraucht, zersetzt sich in höherer Temperatur in Metall, Chlorid, Ammoniak und Stickstoff ( $6\text{NH}_2\text{HgCl} = 9\text{Hg} + 3\text{HgCl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$ ). Zu Metall lässt sich das Chlorür durch Zinnchlorürlösung namentlich beim Erhitzen reduciren ( $\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2\text{Hg} + \text{SnCl}_4$ ), durch Kaliumjodidlösung in Jodür verwandeln ( $\text{HgCl}_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KCl}$ ), beim Erwärmen mit Natriumthiosulfatlösung in rothes Quecksilbersulfid und Quecksilber zersetzen ( $\text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HgS} + \text{Hg} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ).

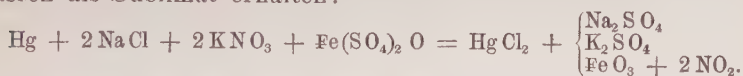
Zu erkennen ist Quecksilberchlorür an seinen physikalischen Eigenschaften, seinem Verhalten beim Erhitzen mit Soda und Kaliumcyanid im Glasröhrchen, in seiner Lösung in heisser Salpetersäure ist durch Silbernitrat Chlor als Silberchlorid und Quecksilber wie S. 490 angegeben nachzuweisen. Zu prüfen ist es auf Quecksilberchlorid: Der mit 10 Th. Wasser oder Aetherweingeist bereitete, filtrirte Auszug des präparirten Chlorürs darf, in letzterem Falle nach Wasserzusatz und Verdampfen des Aetherweingeistes, mit Ammoniumhydrosulfid kein schwarzes Quecksilbersulfid, mit Kalkwasser kein rothes Quecksilberoxyd geben; das damit verunreinigte Chlorür würde noch bei  $\frac{1}{20}$  Proc. nach dem Befeuchten mit Wasser schon nach einer Minute einen tief-mattschwarzen Fleck auf blankem Eisenblech erzeugen (Biltz); auf Quecksilber: Es würde an der grauen Farbe des Chlorürs zu erkennen sein, dem Chlorür mit verdünnter Salpetersäure entzogen, und in diesem Auszuge durch Wasserstoffsulfid nachgewiesen werden können; auf sandige und erdige Beimischungen, die beim Präpariren vom Reibstein hineingekommen sein können: Sie bleiben beim Erhitzen des Chlorürs zurück; auf basisches Quecksilberoxydulnitrat: Bei seiner Gegenwart entwickelt das mit concentrirter Schwefelsäure und Kupferspänen erhitze Chlorür rothgelbes Stickstoffdioxydgas. Das Chlorür ist für medicinischen Gebrauch auch auf Feinheit mittelst eines Mikroskops zu prüfen, das präparirte sublimirte darf nur äusserst kleine Bruchstücke von Krystallen erkennen lassen, das mit Schwefeldioxyd bereitete ein krystallinisches, das mit Natriumchlorid gefällte und das vapore paratum ein amorphes Pulver erkennen lassen.

Als Medicament wird Quecksilberchlorür sehr viel verwendet, innerlich gegeben als Abführmittel, bei vielen entzündlichen Affectionen, Brechdurchfall, Typhus, äusserlich bei chronischen Geschwüren und Hornhautflecken angewendet. Da es im Licht und in Berührung mit vielen organischen Substanzen langsam in Quecksilberchlorid übergeht, so dürfen Pillen, Pastillen, selbst Mischungen von Chlorür mit Zucker- und Gummipulver nicht zu lange vorrätig gehalten, auch nicht in dem Licht ausgesetzten Gefässen aufbewahrt werden. Doch entsteht nach *Vulpinus* in Pulvern, welche aus Calomel, Rohrzucker und Natriumhydrocarbonat oder *Magnesia usta* bestehen, erst beim Feuchtwerden Quecksilberchlorid. Ein Gemisch gleicher Theile von

Quecksilberchlorür und Antimonpentasulfid wurde früher öfter als Pulvis alterans Plummeri dispensirt; das anfangs rothe mechanische Gemenge wurde mit der Zeit, namentlich in feuchter Luft grauschwarz und feucht, weil sich seine Bestandtheile nach und nach in Quecksilbersulfid und Antimonchlorür umsetzten. Die Wirkung des Chlorürs auf den Organismus soll nach Kämmerer nicht nur auf mechanische Reizung, sondern auch auf theilweise Umwandlung in Quecksilberchlorid beruhen. In der Technik ist Quecksilberchlorür von Thenius zur Herstellung dunkler grüner Flammen, von Ballande zur Anfertigung eines Papiers angewandt, auf dem man durch Schreiben mit wässriger gummihaltiger Lösung von Alaun und Natriumthiosulfat schwarze, von Quecksilbersulfid gebildete Schriftzüge erzeugen kann (S. 504).

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid),  $\text{HgCl}_2$ , ist in der Pharm. germ. aufgenommen als

Hydrargyrum bichloratum corrosivum, Aetzender Quecksilbersublimat (Mercurius sublimatus corrosivus). Dies trotz seiner giftigen Wirkung schon lange als Medicament angewandte Präparat, dessen Darstellung Geber im 8. Jahrhundert lehrte, wurde zuerst durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Quecksilber, Kochsalz, Salpeter und calcinirtem Eisenvitriol (basischem Eisenoxysulfat) in geschlossenen Gefässen als Sublimat erhalten:

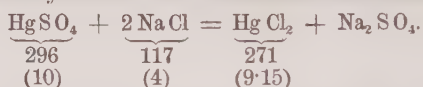


Bereits im 15. Jahrhundert war es Handelswaare, seiner heftigen Wirkungen wegen hiess es Draco, da es den regulinischen Zustand vieler Metalle zerstörte auch Mors oder Malleus metallorum. Basilius Valentinus meinte darin Salzsäure als Bestandtheil annehmen zu müssen und wusste, dass Eisen aus seiner Lösung metallisches Quecksilber ausscheide. Seit 1716 wurde es nach Kunkel's Vorschlage durch Erhitzen eines Gemenges von Quecksilberoxydsulfat und Kochsalz als Sublimat gewonnen, es ist dies Verfahren das gebräuchliche geblieben, trotzdem Monnet es 1771 aus einer heissen concentrirten Mischung von Quecksilberoxydnitratlösung und Kochsalz, oder aus einer heissen Lösung von Quecksilber in Salpeter-Salzsäure beim Erkalten auskrystallisiren sah. Lavoisier sah es als salzsaures Quecksilberoxyd, Davy als das Chlorid des Quecksilbers an, der Name Aetzsublimat oder schlichtweg Sublimat ist ihm zum Unterschiede vom Calomel, dem versüssten Sublimat, geblieben (S. 498).

Quecksilberchlorid ist von Frenzel in einem Mineral einer vulkanischen Gegend der Molukken nachgewiesen, bildet sich

beim Erhitzen von Quecksilber in überschüssigem Chlorgas ( $\text{Hg} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2$ ), beim Lösen von Quecksilber in Salpeter-Salzsäure, von Quecksilberoxyd in Salzsäure (s. S. 507), beim Erhitzen von Quecksilberoxyd mit wässriger Lösung mehrerer Chloride, wie Natrium-, Magnesium-, Calciumchlorid, wobei gleichzeitig Metallhydroxyde entstehen ( $\text{HgO} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HgCl}_2 + \text{Mg(OH)}_2$ ) (Berzelius, Mialhe, Hochstetter); es entsteht beim Einwirken erwärmter Alkalichloridlösungen auf Quecksilberoxydul, Oxydulsalze, Quecksilberchlorür, -bromür und -jodür (Mialhe), beim Einwirken siedender Salzsäure, concentrirter Salpetersäure und Salpeter-Salzsäure auf Quecksilberchlorür, auch bei anhaltendem Kochen desselben mit Wasser (S. 503), sowie beim Erhitzen von Quecksilberoxydulnitrat mit Salzsäure bis zum Lösen des entstandenen Chlorürs und Verdampfen der Lösung ( $\text{Hg(NO}_3)_2 + 4\text{HCl} = 2\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$ ).

Die Pharm. germ. giebt keine Vorschrift zur Darstellung dieses fast ausschliesslich in Fabriken dargestellt werdenden Präparates. Meistens wird es durch Erhitzen eines Gemenges von Quecksilberoxydsulfat mit Kochsalz gewonnen:

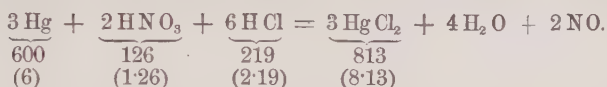


Es werden 10 Th. zerriebenes trocknes Quecksilberoxydsulfat mit 5 bis 6 Th. trockenem Kochsalzpulver innig gemengt; das Gemenge wird in einen nur zu  $\frac{1}{4}$  davon gefüllt werdenden Glaskolben mit flachem Boden gebracht und in gleicher Weise wie bei der Sublimation von Quecksilberchlorür angegeben, erhitzt, wobei das Chlorid schon bei weniger hoher Temperatur sublimirt, als sie für Chlorürsublimation nöthig ist. Man erhitzt das Gemenge erst mässig, um daraus jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen, schliesst dann den Kolben mit einem Kreidestöpsel, erhitzt langsam stärker, zuletzt so stark, dass das sublimirte Chlorid zu schmelzen beginnt und dadurch nach dem Erkalten Festigkeit bekommt, entfernt dann aber sogleich das Feuer und lässt den Kolben im Sandbade stehend mit diesem erkalten. Das Sublimat lässt sich darnach aus dem abzusprengenden Kolben leicht herausnehmen. Wenn das anzuwendende Quecksilberoxydsulfat etwas Quecksilberoxydulsulfat enthalten sollte, wie es nicht selten der Fall ist, so würde dies beim Erhitzen mit Kochsalz sublimirendes Chlorür geben. Um das zu verhüten setzt man entweder dem Gemenge vor dem Erhitzen ein wenig Braunstein zu, welcher das Oxydulsulfat beim Erhitzen in Oxydsulfat überführt, oder man sublimirt das Gemenge



in einer Atmosphäre von Wasserstoffchloridgas, welches Chlorür in Chlorid verwandeln würde. Letzteres geschieht, indem man Quecksilber in  $\frac{5}{4}$  Th. statt sonst in gleichen Theilen seines Gewichts Schwefelsäure auflöst, die Lösung vorsichtig bis zum Entstehen eines grauweißen Salzrückstandes abdampft und eine der Menge des Quecksilbers fast gleiche Menge Kochsalzpulver zusetzt; die Mischung enthält neben Oxydsulfat und Oxydulsulfat auch saures Sulfat, letzteres entwickelt schon bei  $200^{\circ}$  durch Zersetzung mit Kochsalz Wasserstoffchloridgas, in welchem dann das Chlorid sublimirt (Fleck).

Zur Darstellung des Quecksilberchlorids in kleineren Mengen löst man Quecksilber in Salpeter-Salzsäure, wobei ausser Quecksilberchlorid Wasser und Stickoxydgas entstehen, letzteres unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft als Stickstoffdioxyd entweicht:

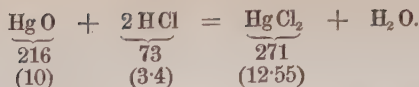


Es werden 6 Th. Quecksilber mit 14 Th. Salzsäure (1.124 spec. Gew.) und 5 Th. Salpetersäure (1.33 spec. Gew.) in einer im Sandbade liegenden, mit Vorlage verbundenen Retorte mässig erhitzt, bis das Metall gelöst ist. Dann wird alle Säure abdestillirt, die Retorte, sobald sich keine Feuchtigkeit mehr in ihrem Halse zeigt, bis an den Hals in Sand gelegt, die Vorlage mit einer andern trocknen vertauscht und das Sandbad so lange, zuletzt ziemlich stark erhitzt, bis das Chlorid in die obere Wölbung und den Hals der Retorte sublimirt ist. Wird die Retorte noch heiss aus dem Sand genommen in ein feuchtes Tuch geschlagen, so ist das Chlorid nach vollständigem Erkalten leicht vom Glase zu lösen.

Nothwendig ist zur Lösung des Quecksilbers mehr von den Säuren anzuwenden als die Rechnung verlangt, weil ein Theil derselben während des Erhitzens überdestillirt und nicht zur Wirkung kommt, aber die Säuren brauchen nicht chemisch rein zu sein, müssen nur schwefelsäure- und eisenfrei sein, weil sonst leicht Schwefelsäure resp. Eisenchlorid in das Sublimat kommen würden.

Man kann die Sublimation des Chlorids umgehen, kann sogleich die Lösung des Quecksilbers in Salpeter-Salzsäure zur Trockne abdestilliren und das zurückbleibende Chlorid durch Umkrystallisiren ausschwach salzsäurehaltigem Wasser in langen Prismen krystallisirt erhalten; es wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

Auch durch Lösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure ist das Chlorid zu erhalten:



Es werden 13·5 Th. Salzsäure (1·124 spec. Gew.) mit 27 Th. Wasser verdünnt bis nahe zum Sieden gebracht, 10 Th. mit Wasser zum Brei angeriebenes Quecksilberoxyd dazu gesetzt, die heisse Lösung wird filtrirt und langsam erkalten gelassen. Die von den darnach ausgeschiedenen Sublimatkrystallen abgossene Lösung giebt bei weiterem Concentriren noch mehr Krystalle, sie werden sämmtlich auf einem Trichter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Quecksilberchlorid bildet durch Sublimation gewonnen weisse, durchscheinende Krusten, in denen rhombische Prismen zu erkennen sind, die an ihren Rändern begonnene Schmelzung zeigen, beim Ritzen ein weisses Pulver geben; aus Lösungen krystallisirt erscheint es in weissen, durchscheinenden, mit zwei Flächen zugeschärften Prismen. Es hat 5·32 spec. Gewicht (Schiff), 5·448 (Schröder), ist geruchlos, schmeckt widrig metallisch, wirkt schon in kleinen Gaben auf den thierischen Organismus sehr giftig; Gegenmittel bei Sublimatvergiftungen, überhaupt bei Vergiftungen mit löslichen oder im Magensaft sich lösenden Quecksilberverbindungen, sind Eiweiss und eiweisshaltige Stoffe, weil Quecksilberchlorid mit Eiweiss eine in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, aber allerdings in überschüssigem Eiweiss und in Haloidsalzen lösliche Verbindung bildet, die daher rasch wieder durch Brechmittel aus dem Magen zu entfernen ist. Auch grössere Gaben von fein vertheiltem Eisen, ferner Kaliumjodid, Schwefelleber, frisch gefälltes, wasserhaltiges Eisensulfür sind bei Quecksilberchloridvergiftung als Gegenmittel anzuwenden empfohlen worden.

Quecksilberchlorid schmilzt ohne vorher gelb zu werden bei 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 295° siedet und einen weissen Dampf von 9·8 spec. Gew. entwickelt. Es löst sich in Wasser, 100 Th. desselben lösen nach Poggiale

| bei 10° | 20°  | 30°  | 40°  | 50°   | 70°   | 90°   | 100°                          |
|---------|------|------|------|-------|-------|-------|-------------------------------|
| 6·57    | 7·39 | 8·43 | 9·62 | 11·34 | 17·29 | 37·05 | 53·96 Th. HgCl <sub>2</sub> . |

Ferner löst sich 1 Th. in 2·5 Th. Weingeist von 0·83 spec. Gew. bei 17°, in 4 Th. Aether, reichlich auch in ätherischen Oelen, in 14 Th. Glycerin; einer wässrigen Lösung, welche sauer reagirt, kann man durch Ausschütteln mit Aether das Chlorid entziehen, beim Sieden seiner Lösung in Wasser, Weingeist und Aether entweicht etwas Chlorid. Es ist ein sehr beständiges Salz, denn selbst in heisser concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure

löst es sich unzersetzt (H. Rose); in concentrirter Salzsäure ist es reichlicher als in Wasser löslich.

Leicht ist das Quecksilberchlorid zu Chlorür oder Metall zu reduciren. Wird es mit Quecksilber gemengt und verrieben, oder wird das Gemisch erhitzt, so entsteht Chlorür; dasselbe scheidet sich aus der Chloridlösung beim Einleiten von Schwefeldioxyd (S. 501), oder von phosphoriger Säure aus ( $2 \text{HgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HgCl}_2 + 2 \text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ); Metall und Chlorür fallen aus der Lösung durch Zinnchlorür (S. 489), ebenso reduciren viele organische Stoffe, wie Zucker, Gummi, Brot, Ameisensäure das Chlorid namentlich bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht oder Wärme, weshalb Mischungen des Chlorids mit solchen Stoffen in Form von Lösungen, Pulvern und Pillen nicht zu lange vorrätig gehalten werden müssen. Mehrere Metalle fallen aus der Chloridlösung Quecksilber, ziemlich schnell Zink, Cadmium, Arsen, Nickel, langsamer Eisen, noch langsamer Wismuth, Blei und Kupfer, Antimon gar nicht, ausser Zink, Cadmium und Eisen fallen die übrigen Metalle auch Chlorür (Fischer); fein vertheiltes Silber scheidet daraus bei gewöhnlicher Temperatur Quecksilber und Silberchlorid (Campani).

Aus wässriger Quecksilberchloridlösung fällt Ammoniak einen weissen Niederschlag (S. 512), Alkalihydroxyde und -carbonate scheiden daraus gelbrothes Oxyd, resp. rothbraunes Oxychlorid, von denen letzteres beim Sieden mit Wasser in gelbrothes Oxyd übergeht, Hydrocarbonate scheiden daraus anfangs weisses, später rothes Oxychlorid ab. Es giebt mehrere Quecksilberoxychloride, welche verschieden zusammengesetzt sind, je nachdem wässrige oder weingeistige Quecksilberchloridlösung heiss oder kalt, mit viel oder wenig Alkalihydroxydlösung vermischt wird: Beim Mischen von 1 Vol. kalt gesättigter Kaliumhydrocarbonatlösung mit 4 Vol. kalter gesättigter Quecksilberchloridlösung fällt erst gelbes, dann roth bis violett, bald amorph, bald krystallinisch werdendes Oxychlorid aus,  $\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ ; beim Mischen gleicher Volume kalt gesättigter Lösungen beider Salze fällt ein Oxychlorid in glänzenden, goldgelben Blättchen aus,  $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ ; kocht man Quecksilberoxyd mit überschüssiger Chloridlösung, so geht es in pechschwarzes, krystallinisches Oxychlorid über,  $\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ , das Kalilösung in rothes Oxyd verwandelt (Donovan, Roucher, Millon u. A.). Wird Quecksilberchlorid mit Natriumthiosulfat zusammengerieben, so bildet sich unter Schwefeldioxydentwicklung Quecksilberchlorür, das durch grössere Mengen Thiosulfat in schwarzes, beim Erwärmen in rothes Quecksilbersulfid übergeht.

Mit vielen Chloriden, namentlich mit denen der Alkalimetalle,

des Ammoniums, Zinks, Calciums, bildet Quecksilberchlorid Doppelchloride, welche aus gemeinschaftlicher Lösung der Chloride nach dem Concentriren meist leicht krystallisiren, leichter als Quecksilberchlorid in Wasser löslich sind. Wird 1 Mol. Quecksilberchlorid mit 2 Mol. Wasserstoffchlorid zusammengebracht, welches als Salzsäure von 1.158 spec. Gew. anzuwenden ist, so entsteht unter Wärmeentwicklung Wasserstoffquecksilberchlorid,  $\text{HgHCl}_3$ , das aus der erkalteten Lösung in perglänzenden Prismen krystallisirt; bei starkem Erhitzen der Lösung krystallisirt  $\text{HgH}_2\text{Cl}_4$  aus; beide Verbindungen verlieren schon beim Liegen an der Luft Wasserstoffchlorid (Davy, Boullay). Digerirt man kalt gesättigte Kaliumchloridlösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid bei  $30^\circ$  und filtrirt, so scheidet das Filtrat beim Erkalten Kaliumquecksilberchlorid,  $\text{Hg}_2\text{KCl}_5$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  aus, die davon getrennte Flüssigkeit giebt bei freiwilligem Verdunsten vierseitige Prismen von  $\text{HgKCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen eines Gemisches gleicher Theile Ammoniumchlorid und Quecksilberchlorid sublimirt Ammoniumquecksilberchlorid,  $\text{Hg}(\text{NH}_4)\text{Cl}_3$ , (Davy); wird dagegen die gemeinschaftliche Lösung gleicher Theile beider Chloride bis zur Krystallisation verdampft, so wird erst etwas Ammoniumchlorid, dann aber ein anderes Ammoniumquecksilberchlorid,  $\text{Hg}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  in wasserhellen, grade abgestumpften rhombischen Prismen auskrystallisiren, das auch erhalten wird, wenn man die Lösung von 2 Mol. Ammoniumchlorid und 1 Mol. Quecksilberchlorid in wenig siedendem Wasser löst, die Lösung erkalten lässt, die Flüssigkeit von den, überschüssiges Quecksilberchlorid enthaltenden Krystallen abgiesst und sie zur Krystallisation eindampft. Dies letztere Salz nannten die medicinischen Chemiker des 16. Jahrhunderts *sal Alembroth*, *sal sapientiae*, *Alembrothsaltz*, Salz der Weisheit (*ἄμβροτος*, unsterblich, göttlich). Eine Lösung desselben mit überschüssigem Ammoniumchlorid wurde früher als

*Liquor Hydrargyri bichlorati cum sale ammoniaco* durch Lösen von je 24 Th. Quecksilberchlorid und Ammoniumchlorid in 480 Th. Wasser dargestellt in der Medicin gebraucht. Die Lösung giebt mit Alkalihydroxydlösung unter Ammoniakentwicklung einen weissen Niederschlag, wird durch Ammoniak nicht gefällt, durch Mineralsäuren nicht verändert (Soubeiran).

Zu erkennen ist Quecksilberchlorid an seinen physikalischen Eigenschaften; Chlor ist in seiner wässrigen Lösung durch Silbernitrat. Quecksilber in der mit wenig Salpetersäure angesäuerten Lösung durch blankes Kupfer nachzuweisen (S. 489). Sein verschiedenes Verhalten gegen gewisse Reagentien in Bezug auf Quecksilberoxydsalze s. S. 491; vom Chlorür ist es beim Ritzen mit einem



Messer zu unterscheiden, dies giebt ein gelbliches, Chlorid ein weisses Pulver. Zu prüfen ist es auf Quecksilberchlorür: Dies bleibt beim Lösen des Chlorids in etwa 20 Th. Wasser ungelöst zurück und wird beim Uebergiessen mit Kaliumhydroxydlösung schwarzes Quecksilberoxydul; auf feuerbeständige Substanzen: Sie bleiben beim Erhitzen des leicht und vollständig verdampfenden Chlorids zurück; auf Arsentrionyd, das ihm zuweilen beige-mischt sein soll: Es wird ihm mit wässriger Ammoniaklösung entzogen, der filtrirte Auszug würde bei einem Gehalt an Ammoniumarsenit nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Sättigen mit Wasserstoffsulfid gelbes Arsenisulfid ausscheiden.

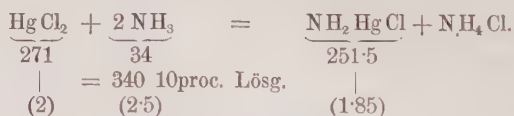
Anwendung findet das Quecksilberchlorid als Medicament; es wird äusserlich in Lösungen und Salben bei Hautausschlägen, bösartigen Geschwüren, chronischen und gichtischen Leiden angewendet, innerlich in sehr kleinen Gaben meistens in Pillenform bei Syphilis gereicht. Seiner Eigenschaft wegen, mit Eiweiss unlösliche Verbindungen zu bilden, wirkt es auf abgestorbene organische Wesen conservirend, dient zum Conserviren von Holz; schon 1825 ist es dazu empfohlen worden, aber 1834 erst von Kyan in London angewandt. Es wird noch jetzt eine grosse Menge Quecksilberchlorid zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen in England verwendet, obgleich dazu auch Zinkchlorid zu gebrauchen ist (S. 350). Quecksilberchlorid dient ferner zum Conserviren von Leichen, anatomischen Präparaten, zum Aetzen und Brüniren des Stahls und Eisens, wird als Reservage im Zeugdruck verwendet, um die Aufnahme des Indigos aus der Küpe an den reservirten Zeugstellen zu verhüten, ferner zur Darstellung von Anilinroth und Toluidinfarben, in der analytischen Chemie als Reagens, in der Pharmacie zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate gebraucht; es dient namentlich zur Darstellung eines Präparates, welches die Pharm. germ.

Hydrargyrum praecipitatum album, Weisser Quecksilberpräcipitat (Hydrarg. amidato-bichloratum, Hydrarg. ammoniato-muriaticum, Mercurius praecipitatus albus) nennt. Früher wurden verschiedene Quecksilberverbindungen „weisser Präcipitat“ genannt, das auf nassem Wege dargestellte Calomel (S. 498), namentlich aber die Niederschläge, welche von Raymondus Lullus im 13. Jahrhundert wahrscheinlich beim Mischen einer Quecksilberoxydnitratlösung mit Ammoniumchlorid und Potasche, später von Lemery beim Mischen einer Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumchlorid mit Alkalicarbonat, oder von Quecksilberchlorid mit Ammoniak erhalten waren. Die Pharmakopöen hatten theils den nach ersterer, theils den nach letzterer Weise dargestellten weissen Präcipitat aufgenommen, man hielt sie beide für identisch, bis Wöhler 1838 nachwies, dass der aus Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak gefällte und der aus einer mit Ammoniumchlorid vermischten Queck-

silberchloridlösung mit Alkalicarbonat gefällte nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in ihrem Verhalten beim Erhitzen verschieden seien. Der erstere schmilzt nämlich beim Erhitzen nicht, der letztere schmilzt, darnach unterschied man sie alsbald von einander, ebenso nach ihrer Zusammensetzung:

a) Mercuriammoniumchlorid (Unschmelzbarer weisser Präcipitat),  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ . Dies ist in der Pharm. germ. aufgenommen. Seine Zusammensetzung drückte zuerst Kane durch die empirische Formel  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  aus, welche von Ullgren bestätigt wurde. Kane sah es als eine Verbindung von Quecksilberamid-Quecksilberchlorid an,  $\text{Hg}(\text{NH}_2)_2, \text{HgCl}_2$ , Rammelsberg und Hirzel meinten es als eine Verbindung von Alembrothsalz mit Stickstoffquecksilber ansehen zu können,  $\text{Hg}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4, \text{N}_2\text{Hg}_3$ , endlich erkannte es Hofmann als Mercuriammoniumchlorid,  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ , ein Ammoniumchlorid, in dem 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Quecksilberatom ersetzt sind. Wenn es dies aber sein soll, so muss es auch nach Vorschrift der Pharm. germ. bereitet werden; denn bei anderen Verhältnissen zwischen Ammoniak und Quecksilberchlorid, beim Waschen des Niederschlags mit mehr Wasser als vorgeschrieben ist, wird es anders zusammengesetzt sein, auch andere physikalische Eigenschaften besitzen.

Nach der Pharm. germ. werden 2 Th. Quecksilberchlorid in 40 Th. warmem Wasser gelöst, die wieder erkaltete Lösung wird unter Umrühren in 3 Th. 10procentige Ammoniaklösung gegossen, wobei diese vorwaltet, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, nach dem Abfließen der Flüssigkeit zwei Male mit je 18 Th. Wasser ausgewaschen, darauf an einem dunklen Ort getrocknet (Kane):



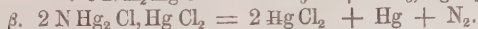
Nothwendig muss hierbei Ammoniak im Ueberschuss sein und die Quecksilberchloridlösung zur Ammoniaklösung gegossen werden, denn wenn Quecksilberchlorid im Ueberschuss wäre, oder beim Eingiessen von Ammoniaklösung in die Chloridlösung anfangs wenigstens Quecksilberchlorid mit dem entstehenden Niederschlag in Berührung käme, so würde dieser je nach Concentration der Lösung mehr oder weniger in Mercuriammoniumquecksilberchlorid,  $\text{NH}_2\text{HgCl}, \text{HgCl}_2$ , verwandelt werden (Millon). Dann darf der Niederschlag nicht mit mehr Wasser gewaschen werden, als vorgeschrieben ist, auch nicht

mit heissem, weil er sich sonst in gelbes Oxydimercuriammoniumchlorid,  $\text{NH}_2\text{HgCl}, \text{HgO} = \text{NH}_2(\text{Hg-O-Hg})\text{Cl}$  verwandeln würde, in dieselbe Verbindung, welche aus dem Mercuriammoniumchlorid beim Behandeln mit kalter Alkalihydroxydlösung, Kalkwasser, oder beim Sieden mit Alkalicarbonatlösung unter Wasseraufnahme und Bildung von Ammoniumchlorid entsteht ( $2\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2(\text{Hg-O-Hg})\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Weisses, gewöhnlich in Stücke geballtes, geruchloses, schwach styptisch schmeckendes, giftig wirkendes Pulver, das in Wasser und Weingeist, auch in Ammoniumsalzlösung nicht löslich ist. Es zerfällt bei raschem Erhitzen noch vor dem Glühen ohne zu schmelzen in sublimirendes Calomel, Stickstoff und Ammoniak (Kane):



bei langsamem Erhitzen aber färbt es sich erst gelb, verliert dann bei  $360^\circ$  ohne zu schmelzen Ammoniak, giebt sublimirendes Quecksilberchlorid-Ammoniak  $\text{NH}_3, \text{HgCl}_2$ , und hinterlässt Dimercuriammonium-Quecksilberchlorid,  $2\text{NHg}_2\text{Cl}, \text{HgCl}_2$  ( $\alpha$ ), das über  $360^\circ$  sich in Calomel, Quecksilber und Stickstoff zerlegt ( $\beta$ ) (E. Mitscherlich):

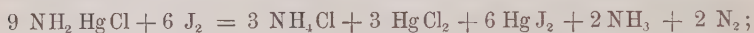


Das hierbei auftretende Quecksilberchlorid-Ammoniak lässt sich als  $\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{\text{NH}_2\text{HgCl}}, \text{HgCl}_2$  auffassen, als Alembrothsalz (S. 510), in dem 2 Wasserstoffatome eines Ammoniums durch ein Atom Quecksilber ersetzt sind.

Mercuriammoniumchlorid löst sich in Mineralsäuren, in Essigsäure namentlich beim Erwärmen unter Zersetzung in Quecksilberchlorid und Ammoniumsalz der einwirkenden Säuren, ferner in Blausäure, in kalter wässriger Natriumthiosulfatlösung; letztere Lösung erfolgt unter Ammoniakentwicklung, sie giebt bei schwachem Erwärmen rothes, beim Aufsieden schwarzes Quecksilbersulfid, beim Eindampfen braunes Oxysulfid und der nicht aufgelöste Präcipitat verwandelt sich in dasselbe gelbe Oxydimercuriammoniumchlorid,  $\text{NH}_2(\text{Hg-O-Hg})\text{Cl}$ , welches auch beim Einwirken von Alkali- und Alkalicarbonatlösungen auf weissen Präcipitat entsteht (s. oben). Beim Digeriren des weissen Präcipitats mit wässriger Ammoniumchloridlösung (1:10) bei  $70^\circ$  entwickelt er Ammoniak und die Lösung scheidet beim Erkalten schmelzbaren weissen Präcipitat aus (s. unten).

Wird Mercuriammoniumchlorid in trockenem Wasserstoffchloridgas auf  $100^\circ$  und darüber erhitzt, so schmilzt es zu einem

Gemenge von Quecksilberchlorid und Ammoniumchlorid zusammen ( $\text{NH}_2 \text{Hg Cl} + 2 \text{H Cl} = \text{Hg Cl}_2 + \text{NH}_4 \text{Cl}$ ) (Ullgren); wird es der Einwirkung von Chlor, Jod, Brom ausgesetzt, so entziehen ihm diese einen Theil Quecksilber unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak. Schon beim Zusammenreiben von 4 At. Jod mit 3 Mol. Mercuriammoniumchlorid (etwa 2 : 3 Th.) erfolgt nach Flückiger diese Zersetzung in kurzer Zeit unter Verpuffung; wird ein Gemenge von 1.52 g Jod mit 2.26 g Präcipitat in einem kleinen Kolben mit 6.5 ccm Wasser geschüttelt, so erfolgt eine lange dauernde Entwicklung von Ammoniak und Stickstoff unter gefahrlosen Explosionen, ersetzt man aber das Wasser durch Weingeist, so ist die Explosion sehr heftig. Die Zersetzung erfolgt annähernd nach der Gleichung



wahrscheinlich entsteht aber auch Jodstickstoff, der sich zersetzt (I. 451). Man darf daher weissen Präcipitat nicht mit Jodtinctur zusammen dispensiren; ein geringer Zusatz von Carbonsäure soll dabei freilich nach Rice die Bildung von Jodstickstoff verhindern, dafür aber soll Jodoform entstehen.

Zu erkennen ist der unschmelzbare weisse Präcipitat daran, dass er mit Soda gemengt erhitzt Ammoniakgas entwickelt und Quecksilber als Sublimat giebt, dass seine Lösung in Salzsäure mit Kaliumjodid versetzt rothes Quecksilberjodid ausscheidet und mit Schwefeldioxydgas gesättigt fein vertheiltes Quecksilber giebt. Zu prüfen ist er auf Ammoniumchlorid: Dies löst sich in mit dem Präcipitat zu schüttelndem kalten Wasser, ist in dem Filtrat mit Silbernitrat nachzuweisen, am entstehenden Silberchlorid zu erkennen; auf schmelzbaren Präcipitat: Derselbe verursacht theilweises Schmelzen des Präparats beim Erhitzen; auf Schwerspath, Bleiweiss: Sie bleiben beim Erhitzen des Präparats unverändert, resp. in Bleioxyd verwandelt zurück; auf Alkalichloride: Auch sie bleiben beim Erhitzen des Präparates zurück, lösen sich hinterher in Wasser und die Lösung giebt Reactionen mit Silbernitrat u. s. w.

Anwendung findet der weisse Präcipitat fast nur in der Medicin zur Darstellung von

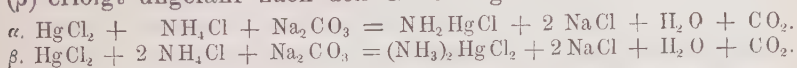
Weisser Quecksilbersalbe (Unguentum Hydrargyri praecipitatalbi), welche nach der Pharm. germ. durch Mischen von 1 Th. weissem Präcipitat mit 9 Th. Schweineschmalz zu bereiten ist. Der erstere muss vor dem Mischen mit wenig Wasser zu feinstem Schlamm angerieben werden, und da er durch längere Berührung mit organischen Substanzen zersetzt wird, so darf die Salbe nicht vorrätzig gehalten werden.

b) Mercuridiammoniumchlorid (Schmelzbarer weisser Präcipitat),  $\text{N}_2 \text{H}_6 \text{Hg Cl}_2 = \frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_3} \text{Hg Cl}_2$ . Ueber seine erste Darstellung, frühere Verwechselung mit unschmelzbarem weissen Präcipitat und Unterscheidung von demselben s. S. 511. Kunkel,



welcher es ebenso wie Calomel *lac mercurii* nannte, wusste, dass beide verschiedene Körper seien. Es ist als 2 Mol. Ammoniumchlorid aufzufassen, von denen zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Quecksilberatom ersetzt sind.

Es bildet sich, wenn in eine mit Ammoniak versetzte siedende Ammoniumchloridlösung so lange Quecksilberchloridlösung getropft wird, als sich der entstandene Niederschlag noch löst und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung aus (E. Mitscherlich); wenn unschmelzbarer Präcipitat mit Ammoniumchloridlösung erwärmt wird (Kane), oder wenn er in 120 Th. Wasser vertheilt mit mehr als 2 Th. Ammoniumchlorid versetzt und dazu Kohlendioxydgas geleitet wird, bis sich Alles gelöst hat; die Lösungen setzen an einem warmen Orte krystallinische Rinden von schmelzbarem weissen Präcipitat ab (Krug). Nach einem älteren Verfahren fällt man ihn aus einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumchlorid mit Alkalicarbonat. Nach Krug's Untersuchungen ist aber ein so erhaltener Niederschlag wechselnd zusammengesetzt; aus einer kalten Lösung von 3 Mol. Quecksilberchlorid und einer gleichen Gewichtsmenge Ammoniumchlorid fallen 4 Mol. Natriumcarbonat nur unschmelzbaren Präcipitat, erst die schnell davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt in der Wärme unter langsamer Kohlendioxydentwicklung krystallinische Rinden ab, die neben etwas unschmelzbaren hauptsächlich schmelzbaren Präcipitat enthalten. Die Bildung des ersten unschmelzbaren Präcipitats ( $\alpha$ ) und des zweiten schmelzbaren ( $\beta$ ) erfolgt ungefähr nach den Gleichungen:



Der Niederschlag ist also ein Gemenge von unschmelzbarem und schmelzbarem Präcipitat, je nachdem die Mischung längere oder kürzere Zeit gestanden hat verschieden zusammengesetzt. Er wird nach dem Absetzen abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Reines Mercuridiammoniumchlorid ist ein aus mikroskopisch kleinen Dodecaëdern bestehendes weisses Pulver, oder es bildet krystallinische Krusten, schmilzt beim Erhitzen und giebt unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung ein Sublimat von Quecksilberchlorid, -chlorür und Ammoniumchlorid, etwa nach der Gleichung:



Zum Unterschiede von unschmelzbarem Präcipitat ist der schmelzbare krystallinisch, schmilzt beim Erhitzen und giebt dabei andere Zersetzungsproducte (S. 513), sonst verhält er sich zu heissem Wasser, Säuren und Jod wie jener.

Mit Jod verbindet sich Quecksilber in zwei Verhältnissen zu zwei in der Pharm. germ. aufgenommenen Verbindungen,

Quecksilberjodür,  $\text{Hg J}_2$   
 Quecksilberjodid,  $\text{Hg J}_2$ .

Quecksilberjodür, *Hydrargyrum jodatum flavum* (Protojoduretum Hydrargyri),  $\text{Hg J}_2$ . Bildet sich beim Zusammenreiben von 2·54 Th. Jod mit 4 Th. Quecksilber, ebenso beim Zusammenreiben von 4·54 Th. Quecksilberjodid mit 2 Th. Quecksilber unter Reduction des ersteren ( $\text{Hg J}_2 + \text{Hg} = \text{Hg J}_2$ ), beim Uebergiessen von 10 Th. fein präparirtem Calomel mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 7·05 Th. Kaliumjodid ( $\text{Hg Cl}_2 + 2 \text{KJ} = \text{Hg J}_2 + 2 \text{KCl}$ ) (Ing lis), ferner beim Mischen einer Lösung von Quecksilberoxydulsalzen mit nicht überschüssigem Alkalijodid ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KJ} = \text{Hg J}_2 + 2 \text{KNO}_3$ ).

Nach der Pharm. germ. werden 8 Th. gereinigtes Quecksilber mit 5 Th. in kleinen Portionen zuzusetzendem Jod in einem Porcellanmörser unter Befeuchten mit etwas Weingeist so lange verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr zu sehen sind und die Mischung grünlichgelb erscheint. Dann wird das gebildete Jodür mit Weingeist ausgewaschen und an einem mässig warmen Ort getrocknet:

$$\begin{array}{rcl} \frac{2 \text{Hg}}{400} + \frac{\text{J}_2}{254} & = & \frac{\text{Hg J}_2}{654} \\ (8) & (5\cdot08) & (13\cdot08) \end{array}$$

Das Quecksilber darf nicht auf einmal zum zerriebenen Jod gesetzt werden, denn die Vereinigung beider Elemente erfolgt unter Erwärmung, die sich sonst so steigern würde, dass das Jodür schmelzen und Jod verdampfen könnte. Um die Erwärmung zu mässigen, wird beim Verreiben Weingeist zugesetzt. Dabei entsteht erst rothes Jodid, dies wird durch Quecksilber zu Jodür reducirt und nur bei anhaltendem Reiben ziemlich vollständig in Jodür verwandelt. Das Auswaschen desselben mit Weingeist bezweckt die Extraction des ihm beigemischten Quecksilberjodids, dies löst sich aber auch in Kochsalzlösung, das Jodür nicht, weshalb der Weingeist durch diese nach William's Angaben ersetzt werden kann.

Wird das durch Verreiben von Quecksilber und Jod gewonnene Quecksilberjodür vollständig getrocknet in einer im Sandbade liegenden Retorte nicht über  $250^\circ$  erhitzt, so setzt es sich im oberen Theil der Retorte in ziemlich grossen, schön rothen, rhombischen Krystallen an, welche beim Erkalten gelb werden (P. Yvon).

Reines Jodür wird nach der von Rieckher empfohlenen Methode gewonnen, wonach 4·54 Th. Quecksilberjodid mit 2 Th.

Quecksilber unter Befeuchtung mit Weingeist innig zusammengerieben werden, und das dabei gebildete Jodür getrocknet in einem dünnwandigen Glaskolben über einer Flamme unter Umschwenken rasch erhitzt wird, bis das anfangs dunkelrothe Pulver ohne zu schmelzen schön dunkelviolet, und nach dem Erkalten gelb erscheint. Weniger rein ist ein aus Calomel mittelst Kaliumjodidlösung dargestelltes Jodür, weil es nicht leicht gelingt das erstere ganz in Jodür umzusetzen. Auch das aus Quecksilberoxydulnitratlösung mit Kaliumjodid gefällte ist selten frei von Jodid; denn einmal ist die Lösung gewöhnlich mit Quecksilberoxydnitrat verunreinigt, aus dem Kaliumjodid rothes Quecksilberjodid fällt ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2 \text{KNO}_3$ ), zum anderen enthält sie stets freie Salpetersäure, welche das gefällte Jodür theilweis in Jodid verwandelt ( $3 \text{HgJ}_2 + 8 \text{HNO}_3 = 3 \text{HgJ}_2 + 3 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$ ). Um letztere Zersetzung zu verhüten wird der Lösung vor der Fällung nicht zu wenig Natriumacetat zugesetzt, die Salpetersäure zersetzt es in Natriumnitrat und Essigsäure, letztere aber wirkt nicht zersetzend auf das aus der Lösung nun zu fällende Jodür ein. Einfacher wäre es darnach gleich direct Quecksilberoxydulacetatlösung mit Kaliumjodid zu zersetzen. Bei der Schwerlöslichkeit des Quecksilberoxydulacetats in Wasser ist das aber nur bequem auszuführen, wenn man statt einer Lösung desselben in Wasser eine solche in wässriger Natriumpyrophosphatlösung anwendet, in der es als leicht lösliches Doppelsalz enthalten ist. Nach J. Lefort wird die gemeinschaftliche Lösung von 60 g Natriumphosphat und 30 g Quecksilberoxydulacetat in 300 cbem warmem Wasser mit einer wässrigen Lösung von 30 g Kaliumjodid vermischt, das gefällte Jodür, welches erst braungrün, dann grün, endlich gelblichgrün ist abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod erhaltene Quecksilberjodür ist ein grünes bis hellgrünes, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver von 7.644 spec. Gewicht (Karsten), das bei raschem Erhitzen sich in Quecksilber und Quecksilberoxyjodür zersetzt, bei vorsichtig steigendem Erhitzen in rhombischen Krystallen sublimirt, die nach dem Erkalten gelb sind, sich bei 70° roth, bei 220° granatroth färben, bei 290° zu einer bei 310° siedenden schwarzen Flüssigkeit schmelzen (P. Yvon). Es wird am Licht dunkelgrün bis braun, zerfällt auch allmählig beim Aufbewahren im Dunklen in Quecksilber und Jodid, ist in Wasser und Weingeist sehr wenig, in Aether gar nicht löslich, löst sich in Ammoniaklösung bis auf einen grauen Rückstand, in Kaliumjodidlösung als Kaliumquecksilberjodid unter Hinterlassung

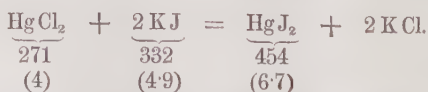
von Quecksilber ( $\text{HgJ}_2 + \text{KJ} = \text{HgKJ}_3 + \text{Hg}$ ). Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen es kaum, Salpetersäure löst es in der Hitze, die Lösung giebt beim Erkalten weisse Krystalle,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\text{J}_2$ , welche mit Wasser in Jodid und Nitrat zerfallen. Gesättigte wässrige Natriumthiosulfatlösung zerlegt das Jodür in Metall und Jodid, aus der farblosen filtrirten Lösung beginnt sich bei  $70^\circ$  dunkelrothes Quecksilbersulfid abzuscheiden.

Zu prüfen ist das Quecksilberjodür auf seine physikalischen Eigenschaften, seine vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen, von Verunreinigungen namentlich auf Quecksilber: Es würde ihm bei gelinder Digestion mit Salpetersäure von 1·08 spec. Gew. entzogen, der Auszug darf durch Wasserstoffsulfid nicht gebräunt werden; auf Quecksilberjodid: Dies würde ihm bei tüchtigem Schütteln mit kaltem Weingeist entzogen, der filtrirte Auszug darf mit Wasserstoffsulfid nur wenig braun werden.

Anwendung findet Quecksilberjodür als Medicament; da es wenig haltbar ist, darf es nicht zu lange aufbewahrt werden.

Quecksilberjodid, Hydrargyrum bijodatum rubrum (Deutojoduretum Hydrargyri),  $\text{HgJ}_2$ . Es wurde 1813 von Colin dargestellt, bildet sich beim Zusammenreiben von 5 Th. Jod mit 4 Th. Quecksilber unter starker Erwärmung, beim Schütteln von 2 Th. Quecksilber mit 20 Th. Weingeist unter allmählichem Zusatz von 2·54 Th. Jod, oder so viel von letzterem, bis die Lösung auch nach mässigem Erwärmen noch gefärbt bleibt ( $\text{Hg} + \text{J}_2 = \text{HgJ}_2$ ) (Dublanc); es fällt aus Quecksilberoxydsalzlösung, Quecksilberchloridlösung (aber nicht aus Quecksilbercyanidlösung) auf Zusatz nicht überschüssigen Alkalijodids oder Eisenjodürs, und entsteht neben Quecksilberjodat beim Erwärmen von Quecksilber mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Jodsäure ( $6\text{Hg} + 12\text{HJO}_3 = \text{HgJ}_2 + 5\text{Hg}(\text{JO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Ditte).

Da das durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber, selbst beim Befeuchten mit Weingeist, entstehende Jodid fast stets Jodür und freies Jod enthält, so ist es vorzuziehen, es aus einer Quecksilberchloridlösung durch Kaliumjodid zu fällen, wie es auch die Pharm. germ. verlangt. Zur Lösung von 4 Th. Quecksilberchlorid in 72 Th. Wasser wird unter Umschütteln eine solche von 5 Th. Kaliumjodid in 16 Th. Wasser gesetzt, das dabei niederfallende Jodid abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet:



Beim Mischen beider Lösungen fällt zuerst gelbes Jodid nieder, das aber rasch roth wird. Beide Salze müssen in ange-



gegebenen Verhältnissen genommen werden, weil überschüssiges Kaliumjodid das gefällte Quecksilberjodid lösen, überschüssiges Quecksilberchlorid mit ihm chloridhaltiges Jodid bilden würde. Einen kleinen Ueberschuss von Kaliumjodid lässt die Pharm. germ. allerdings nehmen; allein er ist zu gering, um einen nennenswerthen Verlust von Jodid herbeizuführen und in so fern von Vortheil, als er die Bildung eines chloridhaltigen Jodids verhütet. Löst man, wie angegeben, 4 Th. Chlorid zusammen mit 2 Th. Ammoniumchlorid in Wasser, so braucht man von letzterem weniger, als zur Lösung des Chlorids allein, die Fällung ist mit weniger grossen Mengen Flüssigkeit auszuführen (Williams).

Das durch Fällung gewonnene Quecksilberjodid ist ein höchst feines, amorphes, scharlachrothes, geruch- und geschmackloses Pulver, das durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod erhaltene ein fast hyacinthrothes, krystallinisches Pulver; aus seiner Lösung in heisser mässig verdünnter Kaliumjodidlösung, in heissem Weingeist, namentlich in heisser Salpetersäure krystallisirt es beim Erkalten in rothen, tetragonalen Prismen und Pyramiden. Schon gegen  $150^{\circ}$  erhitzt geht es plötzlich in eine gelbe Modification über, wird beim Erkalten wieder roth, schmilzt dagegen bei  $238^{\circ}$  zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten eine gelbe Krystallmasse bildet, bei weiterem Erhitzen aber unzersetzt verdampft und in gelben, rhombischen Prismen und Tafeln sublimirt. Diese werden beim Erkalten von selbst, oder beim Ritzen oder Erschüttern unter Wärmeentwicklung wieder roth. Das Quecksilberjodid ist demnach dimorph.

Das spec. Gew. des Quecksilberjodids ist 5.91 (Schiff), 6.231 bei  $10$  bis  $19^{\circ}$  (M. Owens), das seines Dampfes 15.6 bis 16.2 (Mitscherlich). Es wirkt giftig auf den Thierorganismus, wird am Licht kaum, jedenfalls weniger leicht als das Jodür zersetzt, löst sich in 150 Th. kaltem Wasser (Wurtz), in heissem Weingeist, Kohlenstoffsulfid, etwas in Aether, ferner in wässrigen Lösungen vieler Säuren, Ammoniumsalze, Quecksilberoxydsalze und Jodide, in letzteren öfter als Doppelsalz. Seine heiss gesättigte Lösung in Kaliumjodidlösung scheidet beim Erkalten einen Theil des Jodids in rothen Krystallen ab, die davon getrennte Flüssigkeit aber liefert nach dem Verdunsten gelbe Prismen von Kaliumquecksilberjodid,  $2\text{HgKJ}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ , welche durch viel Wasser weiter in Jodid zersetzt werden. Aus der Lösung des Jodids in heisser Quecksilberchloridlösung krystallisirt beim Erkalten Quecksilberchlorojodid,  $\text{Hg}_2\text{J}_2\text{Cl}_2$  (Boullay). Reichlich löst es sich in kalter gesättigter Natriumthiosulfatlösung, bei gelindem Erwärmen scheidet die Lösung

rothes, beim Sieden schwarzes Quecksilbersulfid, gemengt mit etwas Jodür und Quecksilber, aus (Field).

Durch Ammoniak wird das Quecksilberjodid in ein braunes Gemenge von Oxydimercuriammoniumjodid,  $\text{NH}_2(\text{Hg-O-Hg})\text{J}$ , und Quecksilberjodidammoniak,  $\text{NH}_3, \text{HgJ}_2$ , oder  $\text{NH}_4\text{J}$   $\text{NH}_2\text{HgJ}$   $\text{HgJ}_2$  verwandelt, von denen letzteres beim Erwärmen gelöst wird. Wird; das Jodid dagegen mit Alkalihydroxyd-lösung geschüttelt, so wird es zum Theil gelbrothes Oxy-jodid, zum grösseren Theil aber gelöst, die Lösung scheidet beim Erwärmen Quecksilberoxyd, auf Zusatz von wenig Trauben-, Milhzucker oder Arsentrioxyd metallisches Quecksilber aus.

Ein Quecksilberperjodid,  $\text{HgJ}_6$ , krystallisirt in rhombischen Tafeln, gemischt mit rothem und gelbem Jodid, wenn man eine auf  $50^\circ$  erwärmte weingeistige Lösung von Kaliumtrijodid (S. 22) mit einer heissen wässrigen Sublimatlösung mischt und die Mischung langsam erkalten lässt. Dies Perjodid verliert leicht Jod, es besitzt wie der Turmalin (I. 91) in hohem Grade die Eigenschaft das Licht doppelt zu brechen, den einen der beiden zu einander rechtwinklig polarisirten Strahlen vollständig zu absorbiren, den anderen in grösster Stärke durchzulassen (Jürgensen).

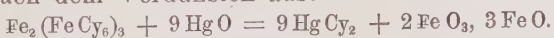
Zu erkennen ist das Quecksilberjodid an seiner rothen Farbe, dem Gelbwerden beim Erhitzen und wieder Rothwerden beim Erkalten, der vollständigen Flüchtigkeit bei starkem Glühen und vollkommenen Löslichkeit in heissem Weingeist und 200 Th. siedender Sodalösung (1 : 2); aus ersterer Lösung krystallisirt es beim Erkalten grösstentheils, aus letzterer vollständig und zwar roth oder gelb, in letzterem Falle bald roth werdend. Durch die leichte Löslichkeit in wässriger Kaliumjodidlösung unterscheidet es sich vom ähnlich aussehenden Zinnober und der Mennige. Zu prüfen ist es auf Quecksilberjodür: Dies bleibt beim Uebergiessen des Jodids mit etwa 20 Th. siedendem 90procentigen Weingeist ungelöst; auf Quecksilberchlorid, resp. Quecksilberchlorojodid: Bei ihrer Gegenwart würde ein mit warmem Wasser bereiteter und wieder erkalteter Auszug durch Silbernitrat getrübt werden und der entstandene Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser in Ammoniaklösung löslich sein; doch darf Kaliumchlorid nicht gleichzeitig zugegen sein, das beim Verdamphen eines wässrigen Auszuges des Jodids zur Trockne und bei starkem Erhitzen des Rückstandes zurückbleiben, in wässriger Lösung auch durch Silbernitrat gefällt werden würde; auf metallisches Quecksilber: Es bleibt beim Sieden des Jodids mit Weingeist ungelöst.

Anwendung findet das Quecksilberjodid meistens als äusserliches Medicament, wie Quecksilberjodür bei skrophulösen und syphilitischen Leiden, dient zur Darstellung des zur Nachweisung von Ammoniak gebraucht werdenden Nessler'schen Reagens (I. 331).

Mit Brom kommt Quecksilber in zwei Verhältnissen verbunden vor. Quecksilberbromür,  $\text{HgBr}_2$ , wird aus Queck-

silberoxydulnitratlösung durch Bromwasserstoffsäure oder Alkalibromid als schweres, weisses, dem Calomel ähnliches Pulver gefällt, beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. Quecksilberbromid und 1 At. Quecksilber als Sublimat in erst gelben, nach dem Erkalten weissen, glänzenden Prismen erhalten; es ist geschmack- und geruchlos, in schwacher Glühhitze unzersetzt flüchtig, sein Dampf hat 10·14 spec. Gew. (Mitscherlich). Quecksilberbromid,  $\text{HgBr}_2$ , entsteht beim langsamen Zutropfen von 4 Th. Brom zu mit Wasser bedeckten 5 Th. Quecksilber, krystallisirt, wenn die Mischung schliesslich gekocht und filtrirt wird, aus der Lösung aus; bildet sich ferner beim Lösen von Quecksilberoxyd in heisser Bromwasserstoffsäure, krystallisirt beim Verdampfen einer mit Kaliumbromid vermischten wässrigen Quecksilberoxydulnitratlösung und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten. Es krystallisirt aus wässriger Lösung in zarten, silberglänzenden Blättchen von 5·746 spec. Gew. bei 18° (Beamer), aus weingeistiger in weissen Nadeln des rhombischen Systems (Löwig), schmilzt beim Erhitzen und sublimirt, sein Dampf hat 12·16 spec. Gew. (Mitscherlich). Es löst sich in 94 Th. Wasser von 9°, in 4 bis 5 Th. siedendem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung röthet Lackmuspapier und scheidet im Sonnenlicht Bromür aus. Mit mehreren Metallbromiden verbindet es sich zu Doppelsalzen.

Mit Cyan ist Quecksilber nur in einem Verhältniss verbunden bekannt. Quecksilbercyanid,  $\text{HgCy}_2 = \text{Hg}(\text{CN})_2$ , ist 1782 von Scheele beim Kochen eines Gemenges von gleichen Theilen Berlinerblau und Quecksilberoxyd mit Wasser erhalten worden, krystallisirte aus der vom Eisenoxyduloxyd abfiltrirten Lösung nach dem Verdunsten aus:



Es bildet sich ferner beim Sieden einer Mischung von 1 Th. Kaliumferrocyanür mit 2 Th. Quecksilberoxydsulfat und 8 Th. Wasser ( $2\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 7\text{HgSO}_4 = 6\text{HgCy}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{Hg}$ ), wobei etwas reducirtes Quecksilber neben wenig grünlichem Pulver ungelöst bleibt, die filtrirte Lösung beim Abdampfen zur Trockne Sulfate und Quecksilbercyanid hinterlässt, denen letzteres mit wässrigem Weingeist entzogen werden kann (Desfosses, Duflos).

Am einfachsten ist Quecksilbercyanid durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässriger Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) und Verdunsten der Lösung zur Krystallisation zu gewinnen ( $\text{HgO} + 2\text{HCy} + \text{HgCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Dabei muss jedoch Blausäure im Ueberschuss bleiben, denn sonst löst sich das Queck-

silberoxyd als Quecksilberoxycyanid,  $\text{Hg}_2\text{Cy}_2\text{O}$ , auf, das bei überschüssiger Blausäure nicht entstehen kann, durch Blausäure in Cyanid übergeführt wird. Man löst daher in etwa  $\frac{3}{4}$  Th. der vorhandenen Blausäure, zuletzt unter gelindem Erwärmen, so viel Quecksilberoxyd als sich lösen kann, fügt zur erkalteten Lösung das zurückgebliebene  $\frac{1}{4}$  Th., oder so viel Säure, dass die Lösung schwach darnach riecht und Curcumpapier nicht mehr bräunt, und verdampft die Lösung zum Krystallisiren des Cyanids.

Quecksilbercyanid bildet weisse, bald durchscheinende, bald trübe, tetragonale Säulen von 4.02 spec. Gew. bei  $12^\circ$  (Clarke), ist geruchlos, schmeckt bitter, ekelhaft metallisch, vereinigt die giftigen Wirkungen der Blausäure mit denen des Quecksilberchlorids. Es löst sich in 8 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser, nicht in absolutem, wohl aber in wässrigem Weingeist, die Lösungen reagiren neutral. Es schmilzt beim Erhitzen im unten zugeschmolzenen Glasrohr und zerlegt sich in Cyangas und Quecksilberdampf unter Hinterlassung von wenig braunem Paracyan (I. 739). Die Wasserstoffsäuren des Chlors, Jods, Broms, ebenso Wasserstoffsulfid, zerlegen es unter Bildung von Blausäure, verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure zersetzen es dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei erhöhter kaum; im feuchten Zustande, auch in Lösung, wird es durch Chlor zerlegt, im Dunkeln entweicht Cyanchlorid während Quecksilberchlorid zurückbleibt, im Sonnenlicht, wobei zugleich Erwärmung bis  $40^\circ$  erfolgt, entsteht neben Quecksilberchlorid auch Ammoniumchlorid (Serullas). Mit mehreren Metalloxydsalzen, namentlich aber mit vielen Haloidsalzen, auch mit anderen Cyaniden, bildet das Quecksilbercyanid in der Regel schon beim Verdampfen ihrer gemeinschaftlichen Lösung Doppelsalze, welche fast alle in Wasser löslich sind, mit Quecksilberoxyd verbindet es sich in wässriger Lösung zu einem Oxycyanid (s. oben).

Die Lösung des Quecksilbercyanids wird im Gegensatz zu der des Chlorids durch Alkalihydroxyde, Alkalicarbonat, Ammoniak, auch durch Silbernitrat nicht gefällt, Kaliumjodid erzeugt darin erst nach einiger Zeit einen weissen, krystallinischen Niederschlag vom Doppelsalz, durch Zinnchlorür ist aus der Quecksilbercyanidlösung erst beim Erwärmen Quecksilber zu reduciren.

Anwendung findet das Quecksilbercyanid in der Analyse als Reagens für Palladium, zur Zuckerbestimmung.

Mit Sauerstoff verbindet sich Quecksilber in zwei Verhältnissen zu

$\text{HgO}$  Quecksilberoxydul

$\text{HgO}$  Quecksilberoxyd,

die entsprechenden Hydroxylverbindungen, also Quecksilberhydroxydul und -hydroxyd, sind nicht bekannt.



Quecksilberoxydul (Mercuroxyd),  $\text{Hg O}$ . Wird beim Schütteln von Quecksilber mit kalter Kaliumpermanganatlösung gebildet, aus Quecksilberoxydulsalzlösungen durch Alkalihydroxyd gefällt, namentlich nach Duflos beim Eingiessen von Quecksilberoxydulnitratlösung in eine überschüssige weingeistige Lösung von Kaliumhydroxyd ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KOH} = \text{Hg O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KNO}_3$ ), entsteht auch beim Zersetzen von Quecksilberchlorür durch Kaliumhydroxyd. 1 Th. fein präparirtes, am besten gefälltes Calomel wird in einem Porcellanmörser mit 1 Th. Kalilauge von 1.33 spec. Gew., welche zuvor mit 3 Th. Wasser verdünnt worden ist, übergossen, das Ganze  $\frac{1}{2}$  Stunde anhaltend durch einander gerieben, dann das entstandene Oxydul möglichst bei Lichtabschluss nach Zusatz von Wasser und Decantiren auf einem Filter gesammelt mit Wasser ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt:



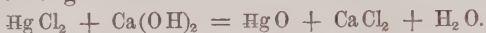
Schwarzes bis braunschwarzes, wegen beigemengten Oxydes oft grünschwarzes Pulver, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Weingeist unlöslich, wird durch Licht, ebenso bei gelindem Erwärmen langsam in Oxyd und Metall zerlegt, nimmt beim Glühen eine dunkelrothe Farbe an und wird endlich vollständig in Quecksilberdampf und Sauerstoffgas zersetzt. Da auch schwache Basen, mehrere Salzlösungen, selbst Wasser es in Oxyd zerlegen, so hält Guibourt die Darstellung eines oxydfreien Oxyduls nicht für möglich, weil das gefällte auch bei Lichtabschluss beim Auswaschen mit Wasser in Oxyd und Metall zersetzt werde und Lefort sieht das gefällte gleich für ein Gemenge von Oxyd und Metall an, da es Goldblättchen amalgamirt, also freies Quecksilber enthalten muss.

Zu erkennen ist das Quecksilberoxydul an seinen physikalischen Eigenschaften, in seiner Lösung in verdünnter Salpetersäure, welche alle Reactionen für Quecksilberoxydulsalze giebt. Zu prüfen ist es auf Quecksilberoxyd: Es würde beim Anreiben des Oxyduls mit sehr verdünnter Salzsäure als Chlorid gelöst werden und die vom entstandenen Quecksilberchlorür abzufiltrirende Lösung gäbe dann auf Zusatz von Kalkwasser im Ueberschuss gelbrothes Quecksilberoxyd; auf freies Quecksilber, Calomel: Sie würden beide beim Uebergiessen des Oxyduls mit Essigsäure ungelöst bleiben, Calomel würde sich auch nicht wie Quecksilber in verdünnter Salpetersäure lösen; auf Alkalichlorid: Der wässrige Auszug des Oxyduls darf es beim Verdampfen nicht zurücklassen, der Auszug darf durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Reines Quecksilberoxydul findet als Medicament keine Verwendung, ist jedoch in dem zur Heilung syphilitischer Geschwüre anzuwendenden, in der Pharm. germ. aufgenommenen

Schwarzen Wasser, Aqua phagedaenica nigra (Aqua nigra, Aqua mercurialis nigra) enthalten, und zwar fein

vertheilt in verdünnter Calciumchloridlösung. Nach der Pharm. germ. wird 1 Th. sehr fein präparirtes Calomel sorgfältig mit 60 Th. Kalkwasser angerieben, wobei die Umwandlung des ersten in Oxydul durch das gelöste Calciumhydroxyd allmählig erfolgt, bei der vorgeschriebenen Menge Kalkwasser aber nicht vollständig stattfinden kann, so dass dem Oxydul unzersetztes Calomel beigemengt bleibt:



Zum Gebrauch ist die Mischung frisch zu bereiten und der schwarzgraue Absatz durch Schütteln in der Flüssigkeit zu theilen.

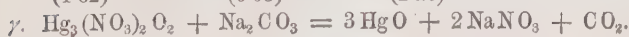
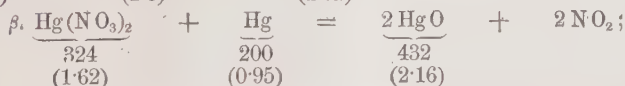
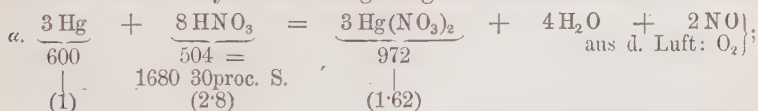
Das in den früheren Pharmakopöen aufgenommen gewesene Hydrargyrumoxydulatum nigrum war kein Quecksilberoxydul (S. 532).

Quecksilberoxyd (Mercurioxyd),  $\text{HgO}$ . Schon Geber kannte im 8. Jahrhundert die Darstellung dieses Oxydes durch längeres Erhitzen von Quecksilber, Raymundus Lullus stellte es im 13. Jahrhundert durch Lösen von Quecksilber in Scheidewasser, Verdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes dar; alle nachfolgenden Chemiker kannten das Präparat, welches nach der ersten Methode dargestellt Mercurius praecipitatus per se, nach der zweiten bereitet Mercurius praecipitatus ruber hiess und nach den ältesten Ansichten aus dem Quecksilber durch Verlust eines feuchten Bestandtheiles entstehen sollte. Die Anhänger der Phlogistontheorie erklärten letzteren für Phlogiston, das aus dem Metall bei seinem Uebergang in Quecksilberkalk entweiche. Aber bereits 1675 vermuthete Boyle, dass bei diesem Process das Quecksilber nicht etwas verliere, sondern etwas aufnehme, was er mit feuriger oder salziger Materie verglich, Lemery bewies gleichzeitig eine Gewichtszunahme des Metalls bei seiner Verkalkung. Als endlich Bayen 1774 beim Erhitzen des rothen Präcipitats in verschlossenen Gefässen neben Quecksilber ein Gas auftreten sah, das noch in demselben Jahre Priestley als Sauerstoff erkannte, da wurde der rothe Präcipitat als Sauerstoffverbindung des Quecksilbers, als Quecksilberoxyd angesehen.

Das Quecksilberoxyd, welches nach Bertrand in einem Mineral von Los Bodos in Chile vorkommt, bildet sich sowohl auf trockenem, als nassem Wege; es entsteht bei längerem Erhitzen des Quecksilbers an der Luft auf eine seinem Siedepunkt nahe liegende Temperatur ( $2 \text{ Hg} + \text{O}_2 = 2 \text{ HgO}$ ), beim Erhitzen einiger Quecksilberoxydsalze, z. B. des Nitrats unter Entwicklung von Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, des basischen Carbonats unter Kohlendioxydgasentwicklung; es scheidet sich aus den Lösungen von Quecksilberoxydsalzen und Queck-

silberchlorid auf Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihydroxydlösung als Niederschlag aus, bildet sich bei längerem Auswaschen von basischem Oxydnitrat (S. 536) mit heissem Wasser, sowie beim Behandeln der Quecksilberoxychloride mit kalter Alkalihydroxydlösung oder heisser Alkalicarbonatlösung, auch beim Schütteln mit einer heissen Kaliumpermanganatlösung. Je nachdem es auf trockenem oder nassem Wege dargestellt ist erscheint es in rother oder gelbrother Modification, in beiden ist es in der Pharm. germ. enthalten:

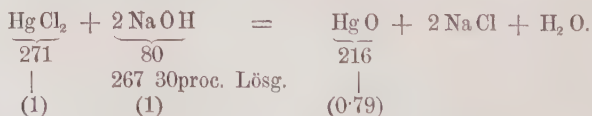
1) *Roths Quecksilberoxyd, Hydrargyrum oxydatum rubrum* (Rother Quecksilberpräcipitat, *Mercurius praecipitatus ruber*). In England wird noch stellenweis *Mercurius praecipitatus per se* durch längeres Erhitzen von Quecksilber in langhalsigen, offenen Glaskolben, also bei Luftzutritt, bis etwa auf  $330^{\circ}$  in rothen Schuppen gewonnen, welche zeitweise von dem Metall abgenommen werden müssen. Ferner stellt man es durch Erhitzen von Quecksilberoxydnitrat dar ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{HgO} + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ ), gewöhnlich aber mischt man diesem nach einem 1799 von van Mons gemachten Vorschlage zuvor noch ebenso viel Quecksilber zu, als es schon enthält, denn das beim Erhitzen des Nitrats frei werdende Stickstoffpentoxyd vermag auch noch dieses zu oxydiren. Man digerirt 1 Th. Quecksilber in einem Glaskolben mit 3 Th. Salpetersäure von 1.18 spec. Gew., giesst die nach einiger Zeit erhaltene Quecksilberoxydnitratlösung in eine Porcellanschale, verdampft sie unter Umrühren zur Trockne, reibt das zurückbleibende Nitrat mit 1 Th. Quecksilber innig zusammen und erhitzt das Gemenge in einer Porcellanschale anfangs mässig, später stärker, bis kein rothbraunes Stickstoffdioxidgeas mehr entweicht und der Inhalt der Schale dunkelbraun aussieht. Um einen darin gewöhnlich befindlichen Rest von basischem Oxydnitrat ganz zu zersetzen, müsste man noch länger und stärker erhitzen; aber weil dabei das Quecksilberoxyd in Sauerstoff und Metall zersetzt wird, letzteres dem Oxyd beigemengt bleiben könnte, so kocht man besser das erhaltene Oxyd mit einer wässrigen Lösung von  $\frac{1}{10}$  Th. krystallisirtem Natriumcarbonat kurze Zeit, filtrirt und trocknet das nun reine Oxyd nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser:



Das beim Erhitzen von Quecksilber an der Luft erhaltene Quecksilberoxyd bildet kleine glänzende, rothe Schuppen, unter denen monokline Formen wahrzunehmen sind (Decloizeaux); das durch Erhitzen von Nitrat gewonnene ist ein ziegelrothes, nicht glänzendes, feines, doch schuppiges Pulver, in dem rhombische Formen auftreten (Nordenskjöld), das durch ein Kobaltglas betrachtet violettroth aussieht. Es hat bei 4° das spec. Gew. 11.136 (Joule und Playfair), ist geruchlos, schmeckt auf die Zunge gelegt etwas widerlich metallisch, wirkt höchst giftig, ist sehr wenig in Wasser, nicht in Weingeist und Aether löslich, seine deutlich metallisch schmeckende wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch.

Es färbt sich am Licht grau, weil es sich oberflächlich zersetzt, nach Guibourt in Sauerstoff und Metall, nach Donovan in Sauerstoff und Oxydul; beim Erhitzen färbt es sich bei etwa 400° dunkelviolett bis fast schwarz, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an; bei bis zur Rothglühhitze steigender Temperatur aber zerlegt es sich vollständig in Sauerstoff und Metall, die gasförmig entweichen und beim Abkühlen sich theilweis wieder vereinigen. Letztere Zersetzung erfolgt noch leichter und beginnt schon bei etwa 260°, wenn dem Oxyd oxydirbare Stoffe, organische Substanzen beigemischt sind.

2) Gelbes präcipitirtes Quecksilberoxyd, Hydrargyrum oxydatum via humida paratum. Wird aus Lösungen von Quecksilberoxydsalzen oder Quecksilberchlorid durch Kalium- oder Natriumhydroxyd, auch durch Kalk- oder Barytwasser gefällt. Nach der Pharm. germ. soll die Lösung von 1 Th. Quecksilberchlorid in 6 Th. heissem Wasser unter Umschütteln in eine siedende Mischung von 1 Th. Natronlauge (1.33 spec. Gew.) und 6 Th. Wasser gegossen, der entstehende Niederschlag von Quecksilberoxyd abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet werden:



Die Lösungen können noch verdünnter angewandt werden, aber es darf nicht die Natronlauge in die Sublimatlösung getropft werden, weil sonst schwer lösliches Quecksilberoxychlorid niederschlägt. Da dessen Bildung auch bei der oben angegebenen Fällung selten ganz vermieden wird, so ist es gut, das zuerst niedergefallene Oxyd nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser durch Decantiren noch einmal zur Zersetzung des Oxychlorids



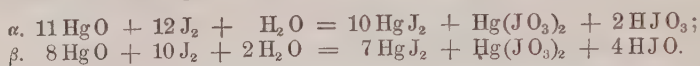
mit etwas verdünnter Natronlauge eine Zeit lang zu digeriren und dann erst vollständig mit Wasser auszuwaschen: das ist geschehen, wenn beim Aufschichten des Waschwassers auf Sublimatlösung an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten kein gelber Niederschlag sich mehr zeigt. Wegen geringer Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Wasser und alkalischer Reaction der Lösung kann hier zur Prüfung rothes Lackmuspapier nicht verwendet werden.

Das durch Fällung gewonnene Quecksilberoxyd ist ein sehr feines, amorphes, schweres, geruchloses, orangegelbes Pulver, das durch ein Kobaltglas betrachtet grünlichgelb aussieht, in Bezug auf Geschmack, Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in Weingeist und Aether dem rothen Oxyd gleicht, noch schneller wie dieses sich am Licht grau färbt und ebenso sich beim Erhitzen verhält. Es darf nur auf ausdrückliche Verordnung des Arztes dispensirt werden, denn es wirkt energischer giftig als das rothe, ist auch chemisch activer und leichter zersetzbar als dieses, weshalb es sich gegen gewisse Reagentien anders verhält wie das rothe (s. unten).

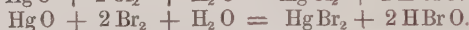
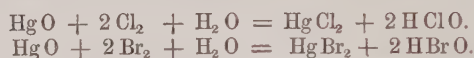
Das auf eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilberoxyd wird durch schmelzendes Natrium unter Feuererscheinung zu Metall reducirt ( $\text{HgO} + \text{Na}_2 = \text{Hg} + \text{Na}_2\text{O}$ ), zersetzt sich beim Erhitzen mit Schwefel unter Explosion, wird beim Sieden mit Traubenzucker- und Milchzuckerlösung, besonders rasch nach Zusatz von Natron oder Natriumcarbonat, zu Metall reducirt, ebenso beim Erhitzen mit wässriger Zinnchlorürlösung, wobei dem Metall aber etwas basisches Zinnchlorid beigemischt ist (A. Vogel); beim Erhitzen mit Eisenoxydulsalzlösung aber wird es nur zu Oxydul reducirt (Duflos).

Quecksilberoxyd tauscht seinen Sauerstoff auch gegen Chlor, Jod und Brom ganz oder theilweis aus, wenn es mit wässriger Lösung der betreffenden Haloidsalze der Alkalimetalle geschüttelt wird ( $\text{HgO} + 2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KOH}$ ); beim Schütteln mit Ammoniumchloridlösung giebt es ein Oxychlorid unter Ammoniakentwicklung ( $2\text{HgO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ); wird es mit einer Lösung von Kaliumquecksilberchlorid erwärmt, so setzt es sich grösstentheils in das Oxychlorid um ( $\text{HgO} + \text{HgKCl}_3 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O} + \text{KCl}$ ). Wird Quecksilberoxyd und Jod mit Wasser unter öfterem Umschütteln in einem verschlossenen Gefässe im Wasserbade erwärmt, so löst sich Jod und es wird Quecksilberjodid ausgeschieden, dem etwas Quecksilberjodat beigemischt ist; die davon abfiltrirte Lösung zeigt aber Reactionen, welche von denen der Jodsäure mehrfach abweichen, wahrscheinlich weil sie niedere Sauerstoff-

verbindungen des Jods, vielleicht unterjodige Säure enthält. Flückiger meint die bei dieser Zersetzung stattfindenden Processe durch folgende Gleichungen ausdrücken zu können:



Beim Einwirken von Chlor und Brom auf in Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln entstehen neben Quecksilberchlorid unterchlorige Säure resp. Quecksilberbromid und unterbromige Säure (I. 344 und 348):



In den meisten Mineralsäuren, auch in Essigsäure, löst sich das Quecksilberoxyd, die farblosen Lösungen enthalten Oxydsalze resp. Haloidsalze, die Lösung concentrirter Valeriansäure allein ist roth und enthält bei Ueberschuss von Quecksilberoxyd ein basisches Salz.

Von rothem Quecksilberoxyd unterscheidet sich das gelbe durch folgende Reactionen:

Trockenes Chlor wirkt auf rothes Oxyd fast nicht ein, nur gelbes verwandelt es in ein Oxychlorid unter Entwicklung von Chlormonoxyd (I. 343). Dagegen verhalten sich beide Oxyde unter Wasser gegen Chlor gleich (s. oben) und unter siedendem Wasser lösen sie sich beim Zuleiten genügender Mengen Chlor als Chlorat und Chlorid (Braamcamp und S. Oliva).

Nur gelbes, bei 40 bis 50° getrocknetes Oxyd wird beim Erhitzen auf höchstens 100° und Darüberleiten von trockenem Ammoniakgas in glanzloses, braunes Stickstoffquecksilber,  $\text{N}_2\text{Hg}_3$  (nach Weyl in Dimereuriammoniumoxyd,  $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$ ) verwandelt, welches bei erhöhter Temperatur, sowie durch Schlag heftig explodirt ( $3\text{HgO} + 2\text{NH}_3 = \text{N}_2\text{Hg}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ); ein bei 160 bis 180° getrocknetes gelbes Oxyd wird selbst bei 150° durch Ammoniakgas nicht zersetzt (Hirzel).

Wässrige Lösungen von Oxalsäure, Weinsäure, Jodsäure und Phosphorsäure verändern rothes Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht, gelbes aber ziemlich rasch, bilden daraus entsprechende weisse Salze. Ameisensäure verbindet sich mit rothem und gelbem Oxyd zu weissem Formiat, bei 60 bis 70° wird das mit gelbem Oxyd bereitete zu Metall reducirt, das mit rothem bereitete erst bei weiterem Erhitzen.

Bei längerem Erhitzen kleiner Mengen gelben Oxyds mit concentrirter Ammoniumchloridlösung entsteht weisses Dimereuriammoniumhydroxyd,  $\text{NHg}_2\text{OH}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , rothes bildet die Verbindung nicht.

Beim Einwirken von überschüssiger kalter gesättigter wässriger oder weingeistiger Lösung von Quecksilberchlorid wird rothes Oxyd in etwa 24 Stunden in schwarzes Oxychlorid,  $\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ , gelbes nach längerer Zeit hauptsächlich in citronengelbes Oxychlorid,  $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ , verwandelt. Dagegen werden beide Oxyde beim Einwirken heisser wässriger oder weingeistiger Quecksilberchloridlösung in schwarzes Oxychlorid,  $\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ , verwandelt, dem jedoch andere Oxychloride beigemischt sein können (Boucher).

Zu erkennen ist das Quecksilberoxyd ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an seiner Zersetzung beim Erhitzen im Glasröhrchen, wobei

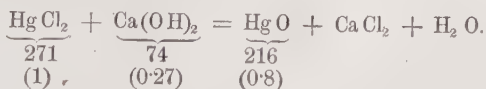
Quecksilber sublimirt und Sauerstoffgas entweicht, an dem Verhalten seiner salpetersauren Lösung gegen die S. 490 angeführten Reagentien; beide Modificationen des Oxyds sind durch ihre Farbe von einander zu unterscheiden, oder, wenn das rothe durch sehr feines Präpariren fast gelbroth geworden ist, durch die oben angegebenen verschiedenen Reactionen, z. B. durch das Verhalten gegen Oxalsäurelösung. Zu unterscheiden ist das Oxyd von ähnlich gefärbten Verbindungen, wie Mennige, Ziegelmehl, durch seine vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen; seine Quantität ist in der salpetersauren Lösung einer gewogenen Menge wie S. 492 angegeben zu bestimmen: 100 Th. Quecksilbersulfid = 93.1 Th. Quecksilberoxyd.

Zu prüfen ist das Quecksilberoxyd auf basisches Nitrat: Dies verhält sich durch das beim Erhitzen des Oxyds auftretende rothgelbe Stickstoffdioxydgas, ausserdem an einer braunroth gefärbten Zone, welche sich zwischen der Lösung des mit Wasser angeschüttelten Oxyds in einigen ebem reiner concentrirter Schwefelsäure und einer vorsichtig darauf geschichteten concentrirten wässrigen Eisenoxydulsulfatlösung zeigt; auf Oxychloride: Die verdünnte salpetersaure Lösung des Oxyds darf durch Silbernitrat nicht getrübt werden, kein Silberchlorid ausscheiden; auf Alkalichloride: Der wässrige Auszug des Oxyds darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht getrübt werden, beim Eindampfen keinen feuerbestandigen Rückstand hinterlassen; auf Quecksilberchlorid: Der weingeistige Auszug des Oxyds darf nach Zusatz von Wasser durch Wasserstoffsulfidgas nicht gefällt werden; auf Alkalihydroxyde: Der wässrige Auszug darf rothes Lackmuspapier nicht sogleich bläuen, und auf Sublimatlösung geschichtet diese nicht gelblich an der Berührungsstelle färben. Sollte Zinnober dem Oxyd beigemischt sein so bleibt er beim Uebergiessen desselben mit Salpetersäure ungelöst und seine Lösung in Königswasser würde mit Bariumchlorid Reactionen auf Schwefelsäure geben.

Anwendung findet das Quecksilberoxyd als Medicament, namentlich dient es zur Darstellung einer Augensalbe, welche die Pharm. germ. als

Rothe Quecksilbersalbe (Unguentum Hydrargyri rubrum) aufgenommen hat und durch sehr sorgfältiges Mischen von 1 Th. Quecksilberoxyd mit 9 Th. Schweineschmalz darstellen lässt. Da das Quecksilberoxyd am Licht, namentlich in dieser Mischung mit Fett, leicht reducirt wird und sich dann die Salbe beim Aufbewahren grau färbt, so muss sie nur auf Verordnung frisch bereitet werden.

Phagedänisches Wasser, Aqua phagedaenica (Altschadenwasser) nennt die Pharm. germ. eine Mischung von gelbem Quecksilberoxyd in verdünnter Calciumchloridlösung. Es soll 1 Th. sehr fein zerriebenes Quecksilberchlorid mit 300 Th. Kalkwasser gemischt werden, wobei die Zersetzung des ersteren durch das gelöste Calciumhydroxyd vollständig erfolgt, Quecksilberoxyd und Calciumchlorid entstehen und sogar noch etwas Calciumhydroxyd gelöst bleibt:



Zum Gebrauch ist die Mischung frisch zu bereiten und der gelbe Absatz durch Schütteln in der Flüssigkeit zu vertheilen.

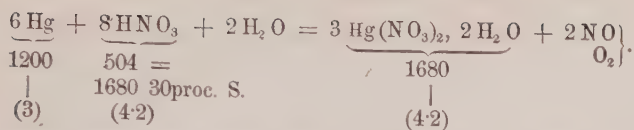
Oxysalze des Quecksilbers. Sowohl das Oxydul als das Oxyd des Quecksilbers bildet mit Oxysäuren Salze, von denen die des Oxyduls Quecksilberoxydulsalze oder Mercurosalsalze, die des Oxyds Quecksilberoxydsalze oder Mercurisalsalze heissen. In den ersteren ist für 2 Hydroxylwasserstoffatome der Säuren ein zweiwerthiges Elementradikal Quecksilber,  $\text{Hg}$ , —  $\text{Hg}_2$  eingetreten, in den letzteren ebenfalls für 2 Hydroxylwasserstoffe das zweiwerthige Atom Quecksilber,  $\text{Hg}$ . Beide Salze unterscheiden sich durch verschiedene Reactionen von einander (S. 498).

1) Quecksilberoxydulsalze, Mercurosalsalze. Sie bilden sich theils beim Behandeln von überschüssigem Quecksilber mit gewissen Säuren, z. B. mit kalter Salpetersäure, heisser concentrirter Schwefelsäure, theils durch Wechselersetzung zwischen löslichen Oxydulsalzen und den Alkalisalzen der betreffenden Säuren; sie sind meistens weiss, in Wasser fast immer nur nach Zusatz von Säuren löslich, weil sie durch reines Wasser in Säure oder lösliches saures und ungelöst bleibendes basisches Salz zersetzt werden. Alle Oxydulsalze reagiren sauer, schmecken metallisch, wirken giftig. Von Oxydulsalzen unorganischer Säuren findet in der Pharmacie Verwendung

Quecksilberoxydulnitrat (Mercuronitrat),  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{O}_2\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ . Schon im 15. Jahrhundert ist von Basilius Valentinus krystallisirtes salpetersaures Quecksilber dargestellt und Vitriolum mercurii genannt als Heilmittel für viele Krankheiten empfohlen worden. Das aus einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure erhaltene Salz hiess zu Boyle's Zeit Quecksilbersalpetar. Erst 1775 unterschied Bergmann heiss und kalt bereitete salpetersaure Quecksilberlösung, ebenso die daraus darzustellenden Salze nach ihren verschiedenen Reactionen, und nach Ermittlung ihrer Zusammensetzung wurde festgestellt, dass aus kalt bereiteter Lösung mit Ueberschuss von Quecksilber Oxydulnitrat, aus heiss bereiteter mit Säureüberschuss Oxydnitrat erhalten werde. Das erstere Salz hat die Pharm. germ. aufgenommen als

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Hydrargyrum nitricum oxydulatum,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . Zu seiner Gewinnung werden 3 Th. gereinigtes Quecksilber mit 4 Th. kalter 30procentiger Salpetersäure in einem Glaskolben einige Tage stehen gelassen, wobei sich das Oxydulsalz um das nicht ganz gelöst werdende Quecksilber ansammelt und farbloses Stickoxydgas entweicht, das durch Sauerstoff aus der Luft sogleich in rothgelbes Stickstoffdioxydgas verwandelt wird:





Darauf wird das Ganze bis zur Lösung des Salzes gelinde erwärmt, die Lösung vom ungelöst gebliebenen Quecksilber abgegossen und zur Krystallisation an einen kühlen Ort gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf einem Trichter gesammelt, mit wenig schwach salpetersäurehaltigem Wasser abgespült und endlich auf einen porösen Ziegelstein ausgebreitet an der Luft getrocknet.

Bei der Darstellung dieses Salzes darf man die Lösung des Nitrats nicht zu lange auf dem ungelöst gebliebenen Quecksilber stehen lassen, denn sonst wirkt das gelöste Nitrat auf das Metall ein und es entsteht basisches Nitrat, welches mit dem neutralen ein Doppelsalz bildend ausscheidet. Zur Gewinnung eines säurefreien Salzes ist es zu empfehlen grosse, leicht saure Mutterlauge einschliessende Krystalle durch nochmaliges Auflösen in wenig warmem Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure und Umrühren der erkaltenden Lösung in kleine Krystalle umzuwandeln, die sich gut trocknen lassen.

Das Quecksilberoxydulnitrat bildet kurze, weisse, oder wasserhelle, schwere monokline Säulen oder Tafeln, die sich am Licht wenig verändern, sauer reagiren, herbe und hinterher widrig metallisch schmecken, in trockner Luft verwittern, im Vacuum neben Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren, bei 70° schmelzen, bei höherer Temperatur Wasser abgeben und in Quecksilberoxyd und Stickstoffdioxidgas zerfallen ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = 2 \text{ HgO} + 2 \text{ NO}_2$ ), von denen Quecksilberoxyd bei stärkerem Erhitzen sich in Metall und Sauerstoff zerlegt.

Es löst sich in ungefähr gleichen Theilen warmem Wasser vollständig klar, mit mehr Wasserzusammengebracht aber bleibt Salpetersäure gelöst und ein unlösliches gelbes basisches Oxydulnitrat entsteht,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{OH})_2$ , das bei längerem Kochen mit Wasser in basisches Quecksilberoxydnitrat und metallisches Quecksilber übergeht und in Folge dessen sich grau färbt. Wird das neutrale Oxydulsalz in wenig Wasser vertheilt zum Sieden erhitzt und dann die filtrirte Lösung erkaltet, so scheidet sich aus ihr ein anderes basisches Oxydulnitrat in farblosen, harten, glänzenden, triklinen Krystallen aus,  $\text{Hg}_5(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{O}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$  oder  $\text{Hg}_5(\text{NO}_3)_6 (\text{OH})_4$  (Gerhardt, Marignac); wird das neutrale oder ein basisches Oxydulnitrat aber mit Quecksilber und Wasser 5 bis 6 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, so krystallisirt

aus der erkaltenden Lösung ein basisches Oxydulnitrat in farblosen, glänzenden und durchsichtigen, platten rhombischen Prismen,  $\text{Hg}_4(\text{N O}_3)_6 \text{ O}$ ,  $\text{H}_2 \text{ O}$  oder  $\text{Hg}_2(\text{N O}_3)_3 (\text{O H})$  (Lefort).

Schon in sehr wenig Salpetersäure enthaltendem Wasser löst sich Quecksilberoxydulnitrat klar auf; eine solche Lösung ist in der Pharm. germ. aufgenommen als

Flüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul, *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati* (*Liquor Bellostii*). Es sollen 10 Th. krystallisirtes Oxydulnitrat mit 1·5 Th. Salpetersäure (1·185 spec. Gew.) in einem Porcellanmörser feingerieben und dazu nach und nach 88·5 Th. kaltes Wasser gesetzt werden. Da die entstehende, 10 Proc. Salz enthaltende farblose, sauer reagirende Lösung durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft leicht Oxydulnitratlösung wird, so soll sie zum Gebrauch stets frisch bereitet werden, haltbarer wird sie, wenn man sie über etwas metallischem Quecksilber aufbewahrt.

Quecksilberoxydulnitrat ist auch in Weingeist löslich. Alkalihydroxide fallen aus seiner schwach sauren wässrigen Lösung Quecksilberoxydul (S. 523), Alkalichloride Quecksilberchlorür (S. 502), Ammoniak erzeugt darin einen schwarzen Niederschlag von basischem Mercurodiammoniumnitrat (s. unten).

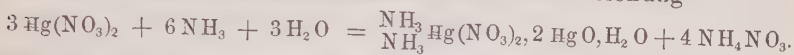
Zu erkennen ist das Quecksilberoxydulnitrat wie alle Quecksilberoxydulsalze (S. 490) und Nitrate (I. 474); zu prüfen ist es auf Quecksilberoxydulnitrat: Bei seiner Anwesenheit scheidet die Lösung des Salzes, nachdem aus ihr durch überschüssiges Natriumchlorid Calomel gefällt ist, nach dem Abfiltriren desselben beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas schwarzes Quecksilbersulfid aus; auf basisches Nitrat und metallisches Quecksilber: Sie bleiben beim Lösen des Salzes in gleichviel warmem Wasser ungelöst; auf freie Salpetersäure (die selten ganz fehlt): Das mit überschüssiger Natriumchloridlösung angeriebene Salz giebt Calomel und ein Filtrat, welches bei Anwesenheit von Salpetersäure sauer reagiren würde.

Anwendung findet Quecksilberoxydulnitrat in Lösung als äusserliches Medicament, selten als Reagens, es dient zur Darstellung von andern Oxydulsalzen, Calomel, auch von einem Präparat, welches Hahnemann 1786 zuerst darstellte und als Medicament anzuwenden empfahl, das jetzt nur selten gebraucht wird. Es hiess in früheren Pharmacopöen

*Hydrargyrum oxydulatum nigrum* (*Mercurius solubilis Hahnemanni*), ist aber kein Quecksilberoxydul. Nach einer von Stoltze gemachten Angabe sollten 4 Th. 10procentige Ammoniaklösung nach dem Verdünnen mit der 8fachen Menge Wasser allmählig in 80 Th. 10procentige Quecksilberoxydulnitratlösung gegossen werden. Der entstehende schwarze Niederschlag war das Präparat: er sollte schnell abfiltrirt, mehrere Male mit Wasser abgewaschen und nach dem Pressen zwischen Papier getrocknet werden.

Die Zusammensetzung des Präparates ist nie constant, sondern je nach Menge, Concentration und Reinheit der anzuwendenden Materialien und der Dauer ihrer Einwirkung auf einander verschieden. Sind Ammoniaklösung und Quecksilberoxydulnitratlösung kalt und sehr verdünnt, ist die letztere möglichst frei von Salpetersäure und Quecksilberoxydnitrat, wird Ammoniak nicht im Ueberschuss angewandt und der nach dem Zusammengiessen beider Lösungen entstandene Niederschlag rasch von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und ohne Erwärmung im Schatten getrocknet, so ist er nach C. G. Mitscherlich wenigstens der Hauptsache nach ein schwarzes basisches

Mercurodiammoniumnitrat,  $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_3} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2, 2 \text{HgO}, \text{H}_2\text{O}$ , neben Ammoniumnitrat entstanden nach der Gleichung



Wird die Quecksilberoxydulnitratlösung aber mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so zersetzt dies den erst entstandenen schwarzen Niederschlag in Quecksilber und wahrscheinlich in

Oxydimercuridiammoniumnitrat,  $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_3} (\text{Hg-O-Hg})(\text{NO}_3)_2$ ,

von denen letzteres erst gelöst bleibt, später weiss niederfällt; und enthält die Lösung Quecksilberoxydnitrat, so fällt Ammoniak daraus wahrscheinlich weisses Mercuri-Oxydimercuridi-

ammoniumnitrat,  $\frac{\text{NH}_2}{\text{NH}_2 \text{Hg}} (\text{Hg-O-Hg})(\text{NO}_3)_2$  nach der Gleichung



Diese letzteren weissen Verbindungen färben dann den erst entstandenen schwarzen Niederschlag mehr oder weniger grau, was vermieden werden muss. Diese oder ähnliche weisse Verbindungen entstehen auch neben etwas metallischem Quecksilber, wenn die Quecksilberoxydulnitratlösung viel freie Salpetersäure enthält, beim Zusatz von Ammoniak viel Ammoniumnitrat entsteht und dies auf den erst entstandenen schwarzen Niederschlag einwirkt. Daher ist es auch geboten die nach der Fällung erhaltene Ammoniumnitratlösung rasch vom Niederschlage zu trennen. Da nach Duflos eine weingeistige Ammoniumnitratlösung solche Zersetzung weniger ausübt, so ist von ihm empfohlen, eine weingeistige Ammoniaklösung zur Zersetzung der Quecksilberoxydulnitratlösung anzuwenden, aber darauf zu achten, dass die Mischung sauer bleibt. Gänzlich ist die Zersetzung des schwarzen Niederschlags durch Ammoniumnitrat kaum zu vermeiden.

Schwarzes bis schwarzgraues, geruch- und geschmackloses Pulver, in dem unter starker Vergrößerung gewöhnlich Quecksilberkügelchen zu erkennen sind (s. oben). Ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in 20 Th. heisser Essigsäure höchstens bis auf etwas Quecksilber, in siedender Salzsäure und Salpetersäure, nur durch kalte Salzsäure wird daraus Calomel gebildet.

Am Licht zersetzt es sich allmählig in Quecksilber, Ammoniak und basisches Mercurinitrat, beim Erhitzen im unten verschlossenen Glasröhrchen wird es gelb, braun, verdampft endlich ohne vorher zu schmelzen, entwickelt dabei Stickoxydgas, das an der Luft in Stickstoffdioxyd übergeht, ferner Quecksilberdämpfe und giebt ein gelbrothes Sublimat von basischem Quecksilberoxydnitrat, das aus dem entwickelten Stickstoffdioxyd und Quecksilberdampf erst entsteht. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt es Ammoniak. Durch dieses Verhalten ist das Präparat von andern schwarzen Verbindungen zu unterscheiden; eine Verfälschung mit schwarzem Quecksilbersulfid, wie sie vorgekommen ist, ist leicht an der Entwicklung von Schwefeldioxydgas zu erkennen, welche ein solches Präparat beim Aufwerfen auf glühende Kohlen veranlassen würde.

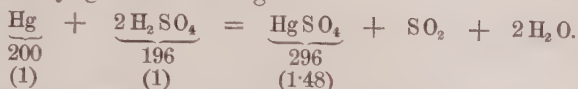
2) Quecksilberoxydsalze, Mercurisalze. Sie bilden sich theils beim Lösen des Oxyds in Säuren, oder des Metalls in heissen concentrirten Säuren, theils durch Zersetzung zwischen löslichen Oxydsalzen und den Alkalisalzen der betreffenden Säuren. Auch sie sind wie die Oxydulsalze meistens farblos, reagiren sauer, schmecken metallisch, wirken noch giftiger als die Oxydulsalze, lösen sich theilweis in Wasser, werden auch durch Wasser in Säure oder saure und basische Salze zerlegt. Aus ihren Lösungen fallen viele Metalle, Schwefeldioxyd u. a. reducirend wirkende Stoffe nicht immer gleich wie aus Oxydulsalzlösungen Metall, sondern zuweilen fallen daraus vorübergehend Oxydulsalze.

Von Oxydsalzen unorganischer Säuren sind in der Pharmacie zu berücksichtigen, wenn auch nicht in der Pharm. germ. aufgenommen:

Quecksilberoxydsulfat (Mercurisulfat),  $\text{Hg S O}_4$ , =  $\text{O}_2\text{Hg} \cdot \text{SO}_2$ , krystallisirt  $\text{Hg S O}_4, \text{H}_2\text{O}$ . Es war schon im 14. Jahrhundert bekannt, wurde durch Erhitzen von Quecksilber mit Vitriolöl erhalten und wird noch so am einfachsten dargestellt. 1 Th. Quecksilber wird mit 1·5 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Porcellanschale übergossen über Kohlenfeuer erhitzt, die Lösung unter Umrühren zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Salz so lange erhitzt, bis es keine Schwefelsäuredämpfe mehr entwickelt und nach dem Erkalten als weisse, feste Masse hinterbleibt. In verdünnter Schwefelsäure ist das



Quecksilber auch beim Erhitzen unlöslich, in überschüssiger concentrirter heisser Säure löst es sich als Oxydsulfat unter Schwefeldioxydgasentwicklung:



Wie die Gleichung ergibt ist nach der Vorschrift die Hälfte der Schwefelsäure mehr zu nehmen, allein das muss geschehen, damit nicht Oxydulsulfat entsteht, oder Quecksilber ungelöst bleibt. Um das Salz krystallisirt zu erhalten wird es in überschüssiger, mässig concentrirter, warmer Schwefelsäure gelöst und die Lösung genügend weit zur Krystallisation abgedampft, oder es wird eine dünne Schicht des wasserfreien Salzes mit wenig Wasser bedeckt, es wird erst gelb, allmähig aber in farblose, glänzende Säulen verwandelt. Die Krystalle werden auf einem Ziegelsteine oder zwischen Fliesspapier an der Luft getrocknet (Eissfeldt).

Das krystallisirte Quecksilberoxydsulfat bildet silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen oder tetragonale Säulen. Es wird bei gelindem Erhitzen vorübergehend gelb und roth, erst in starker Rothgluth in Quecksilber, Sauerstoff, Schwefeldioxyd und Oxydulsulfat verwandelt. Wasserstoffchloridgas oder concentrirte Salzsäure bilden mit dem Sulfat eine unzersetzt schmelzbare und in Nadeln sublimirende Verbindung,  $\text{HgSO}_4, 2\text{HCl}$  (Ditte).

Durch Wasser, namentlich heisses, wird es in sich lösendes saures und ungelöst bleibendes basisches Oxydsulfat verwandelt,  $\text{Hg}_3\text{SO}_6 = \text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$ . Letzteres kannte schon Basilius Valentinus; es wurde in der Paracelsus'schen Schule als Heilmittel verwendet und meist mineralischer Turbith oder Turpeth, Turpethum minerale genannt, obgleich auch andere Substanzen mit diesem aus dem Arabischen stammenden Namen bezeichnet wurden, weil sie in ihren Wirkungen mit denen der Turpethwurzel, einer von Ipomoea Turpethum (R. Brown) stammenden Wurzel übereinstimmten. Ausser durch Zersetzung des neutralen Sulfats mit Wasser ist es aus einer heissen Quecksilberoxydnitratlösung mit Natriumsulfat zu erhalten. Die Lösung des Quecksilberoxyds in der nöthigen Menge Salpetersäure wird mit Wasser verdünnt und erwärmt mit überschüssiger Natriumsulfatlösung versetzt, das gefällte basische Sulfat abfiltrirt, mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Lebhaft citronengelbes Pulver von 6.44 spec. Gew., das in 2000 Th. kaltem, in 600 Th. siedendem Wasser löslich ist, bei jedesmaligem Erhitzen sich roth färbt, beim Erhitzen mit

standtheile begründet; Fourcroy erklärte den Zinnober für geschwefeltes Quecksilberoxyd, das schwarze Sulfid für weniger oxydirtes geschwefeltes Quecksilber; Berthollet glaubte im schwarzen Schwefelquecksilber sei Wasserstoffsulfid enthalten, das dem rothen fehle; umgekehrt hielten Buchholz und Trommsdorff den Zinnober für schwefelwasserstoffsäures Schwefelquecksilber, das schwarze Sulfid schwefelwasserstofffrei. Alle diese Ansichten wurden aber hinfällig, als Proust 1801 und nochmals Seguin 1814 den Zinnober als sauerstofffrei erkannten und Fuchs bei seinen Untersuchungen über den Amorphismus den Grund für die Verschiedenheit beider gleich zusammengesetzten Schwefelverbindungen des Quecksilbers darin erkannte, dass das schwarze Sulfid amorph, das rothe krystallinisch sei.

Zinnober findet sich als Mineral nicht häufig, doch an mehreren Orten (S. 480), bildet kleine rhomboëdrische Krystalle, oder dichte und körnige Massen von unebenem und splittrigem Bruch, welche cochenilleroth, braun bis bleifarbig, auf dem Strich scharlachroth, ferner durchscheinend oder undurchsichtig sind, Metallglanz bis Diamantglanz besitzen, 8.1 spec. Gew. haben. Onofrit von San-Onofre in Mexico ist ein Zinnober, in dem der Schwefel zum Theil durch Selen ersetzt ist.

Zinnober entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemenges von Quecksilber, oder Quecksilberoxyd, oder basischem Quecksilbersulfat mit Schwefel, oder beim Erhitzen von schwarzem Quecksilbersulfid als Sublimat, ferner beim Behandeln des schwarzen Sulfids mit kalter, besser mit warmer concentrirter wässriger Alkalipolysulfidlösung, wobei in dieser sich das schwarze amorphe Sulfid löst und als darin unlösliches rothes krystallinisches ausscheidet; dann entsteht es bei langem Schütteln oder Erwärmen von Quecksilber mit Schwefel und Alkalipolysulfidlösung, wobei diese in dem Masse, als sie Schwefel an das Quecksilber abgibt, vom zugesetzten Schwefel wieder aufnimmt. Früher wurde hauptsächlich in Holland Zinnober dargestellt, Amsterdam war der Haupthandelsplatz für denselben, jetzt wird er schon lange an vielen Orten sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege im Grossen fabricirt.

a) Auf trockenem Wege. Nach dem von Tuckert beschriebenen älteren holländischen Verfahren wird ein Gemenge von 54 Th. Quecksilber und 7.5 Th. Schwefel in einem eisernen Kessel mässig erhitzt, das entstehende schwarze Sulfid nach dem Erkalten gemahlen, in kleine irdene Flaschen gebracht und aus diesen portionsweise in thönerne, vorher schwach rothglühend gemachte Sublimirkolben geschüttet, wobei eine Flamme von brennendem Schwefel aus den Oeffnungen schlägt. Wenn sie nachlässt, der überschüssige Schwefel also verbrannt ist, so werden die Oeffnungen mit eisernen Platten bedeckt, die

Kolben selbst stärker erhitzt. Unter zeitweiligem Umrühren ihres Inhaltes sublimirt der Zinnober, setzt sich in ihrem oberen Theil als dicke Kruste von faserigem Gefüge ab. Er wird nach dem Erkalten herausgeschlagen, zwischen horizontal liegenden Mühlsteinen mit Wasser gemahlen, gewaschen, gesiebt und getrocknet.

In Idria werden 42 Th. Quecksilber mit 8 Th. Schwefelpulver in kleinen, innen mit Leisten zur Erzeugung von Anstossflächen ausgeschlagenen und um ihre Axe sich drehenden Fässern innig gemischt. Das entstandene Gemenge von schwarzem Quecksilbersulfid und Schwefel bringt man in conisch geformte Thontiegel, stellt je 5 derselben in einen gusseisernen, birnförmigen Sublimirkolben, bedeckt ihn lose mit einem blechernen Helm und verbindet diesen mit einer Vorlage. Nun wird der Kolben erhitzt. Erst entweicht überschüssiger Schwefel, der sich theils an der Flamme entzündet, theils in die Vorlage übergeht; dann wird der blecherne Helm mit einem aufzukittenden thönernen vertauscht, eine Vorlage damit verbunden und so stark erhitzt, dass Zinnober entsteht und in den Helm hinauf sublimirt, während in der Vorlage schwefelhaltiger, einer nochmaligen Sublimation bedürftiger Zinnober sich ansammelt. Der aus dem Helm geschlagene Stückzinnober wird zwischen Mühlsteinen mit Wasser fein gemahlen, als zarter Brei mit Potaschelösung etwa 10 Minuten lang gekocht, um den ihm beigemischten Schwefel aufzulösen. Endlich wird er in grossen Bottichen mit heissem und kaltem Wasser ausgewaschen, bei 60 bis 90° getrocknet und in Leder oder Kisten verpackt als Vermillon in den Handel gebracht.

Nach Wehrle soll ein so dargestellter Zinnober den anerkannt schönsten chinesischen in feuriger Farbe fast noch übertreffen, wenn er mit 1 Proc. seines Gewichts Antimontrisulfid gemischt von Neuem sublimirt, das dunkelstahlgraue Sublimat zerrieben und das entstehende braunrothe Pulver erst mehrere Male mit Schwefelleberlösung ausgekocht, dann mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure digerirt und endlich wieder ausgewaschen und getrocknet wird.

b) Auf nassem Wege. Nach Brunner werden 100 Th. Quecksilber mit 38 Th. Schwefelblumen innig zusammengerieben; das Gemenge von schwarzem Quecksilbersulfid und Schwefel wird mit einer Lösung von 25 Th. Kaliumhydroxyd in 130 bis 150 Th. Wasser anhaltend unter Ersatz des verdunstenden Wassers auf 45° erwärmt, wobei nach etwa 8 Stunden die Bildung des Zinnobers beginnt, dieser sich mehr und mehr roth färbt. Sobald er feurig und glänzend erscheint wird er sogleich abfiltrirt, das metallisch gebliebene Quecksilber durch Schlämmen davon getrennt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet, weil er bei zu langer Einwirkung der Kaliumhydroxydlösung braun wird (Process s. oben).

Nach Martius bringt man 1 Th. Schwefelblumen, 7 Th. Quecksilber und 2 bis 3 Th. concentrirte Kaliumpentasulfidlösung in eine starke Glasflasche, packt sie in eine Kiste zwischen Sägespäne und lässt sie am Gatter einer Sägemühle einige Tage schütteln. Der gebildete feurig rothe Zinnober wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach Firmenich wird dies Martius'sche Verfahren in den meisten Fabriken etwas abgeändert befolgt. Es werden 5 Kg Quecksilber, 2 Kg Schwefelblumen und 4.5 Liter Kaliumpentasulfidlösung in starke, gut zu verschliessende Flaschen gebracht, die Flaschen in einer Schaukel geschüttelt und dabei im Wasserbade erhitzt. Die Kaliumpentasulfidlösung gewinnt man durch Glühen von 20 Th. Kaliumsulfat mit 6 Th. Holzkohle in einem bedeckten hessischen Tiegel, Kochen der Masse mit der 3.5fachen Menge Regenwasser, Filtriren und Erkaltenlassen der Lösung behufs Auskrystallisiren von unzersetzt gebliebenem Kaliumsulfat und längeres Kochen der davon getrennten Lösung mit 15 Th. Schwefel (S. 78). Wenn nach 3 bis 4 Stunden in der Mischung

standtheile begründet; Fourcroy erklärte den Zinnober für geschwefeltes Quecksilberoxyd, das schwarze Sulfid für weniger oxydirtes geschwefeltes Quecksilber; Berthollet glaubte im schwarzen Schwefelquecksilber sei Wasserstoffsulfid enthalten, das dem rothen fehle; umgekehrt hielten Buchholz und Trommsdorff den Zinnober für schwefelwasserstoffsäures Schwefelquecksilber, das schwarze Sulfid schwefelwasserstofffrei. Alle diese Ansichten wurden aber hinfällig, als Proust 1801 und nochmals Seguin 1814 den Zinnober als sauerstofffrei erkannten und Fuchs bei seinen Untersuchungen über den Amorphismus den Grund für die Verschiedenheit beider gleich zusammengesetzten Schwefelverbindungen des Quecksilbers darin erkannte, dass das schwarze Sulfid amorph, das rothe krystallinisch sei.

Zinnober findet sich als Mineral nicht häufig, doch an mehreren Orten (S. 480), bildet kleine rhomboëdrische Krystalle, oder dichte und körnige Massen von unebenem und splittigem Bruch, welche cochenilleroth, braun bis bleifarbig, auf dem Strich scharlachroth, ferner durchscheinend oder undurchsichtig sind, Metallglanz bis Diamantglanz besitzen, 8.1 spec. Gew. haben. Onofrit von San-Onofre in Mexico ist ein Zinnober, in dem der Schwefel zum Theil durch Selen ersetzt ist.

Zinnober entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemenges von Quecksilber, oder Quecksilberoxyd, oder basischem Quecksilbersulfat mit Schwefel, oder beim Erhitzen von schwarzem Quecksilbersulfid als Sublimat, ferner beim Behandeln des schwarzen Sulfids mit kalter, besser mit warmer concentrirter wässriger Alkalipolysulfidlösung, wobei in dieser sich das schwarze amorphe Sulfid löst und als darin unlösliches rothes krystallinisches ausscheidet; dann entsteht es bei langem Schütteln oder Erwärmen von Quecksilber mit Schwefel und Alkalipolysulfidlösung, wobei diese in dem Masse, als sie Schwefel an das Quecksilber abgibt, vom zugesetzten Schwefel wieder aufnimmt. Früher wurde hauptsächlich in Holland Zinnober dargestellt, Amsterdam war der Haupthandelsplatz für denselben, jetzt wird er schon lange an vielen Orten sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege im Grossen fabricirt.

a) Auf trockenem Wege. Nach dem von Tuckert beschriebenen älteren holländischen Verfahren wird ein Gemenge von 54 Th. Quecksilber und 7.5 Th. Schwefel in einem eisernen Kessel mässig erhitzt, das entstehende schwarze Sulfid nach dem Erkalten gemahlen, in kleine irdene Flaschen gebracht und aus diesen portionsweise in thönerne, vorher schwach rothglühend gemachte Sublimirkolben geschüttet, wobei eine Flamme von brennendem Schwefel aus den Oeffnungen schlägt. Wenn sie nachlässt, der überschüssige Schwefel also verbrannt ist, so werden die Oeffnungen mit eisernen Platten bedeckt, die



Kolben selbst stärker erhitzt. Unter zeitweiligem Umrühren ihres Inhaltes sublimirt der Zinnober, setzt sich in ihrem oberen Theil als dicke Kruste von faserigem Gefüge ab. Er wird nach dem Erkalten herausgeschlagen, zwischen horizontal liegenden Mühlsteinen mit Wasser gemahlen, gewaschen, gesiebt und getrocknet.

In Idria werden 42 Th. Quecksilber mit 8 Th. Schwefelpulver in kleinen, innen mit Leisten zur Erzeugung von Anstossflächen ausgeschlagenen und um ihre Axe sich drehenden Fässern innig gemischt. Das entstandene Gemenge von schwarzem Quecksilbersulfid und Schwefel bringt man in conisch geformte Thontiegel, stellt je 5 derselben in einen gusseisernen, birnförmigen Sublimirkolben, bedeckt ihn lose mit einem blechernen Helm und verbindet diesen mit einer Vorlage. Nun wird der Kolben erhitzt. Erst entweicht überschüssiger Schwefel, der sich theils an der Flamme entzündet, theils in die Vorlage übergeht; dann wird der blecherne Helm mit einem aufzukittenden thönernen vertauscht, eine Vorlage damit verbunden und so stark erhitzt, dass Zinnober entsteht und in den Helm hinauf sublimirt, während in der Vorlage schwefelhaltiger, einer nochmaligen Sublimation bedürftiger Zinnober sich ansammelt. Der aus dem Helm geschlagene Stückzinnober wird zwischen Mühlsteinen mit Wasser fein gemahlen, als zarter Brei mit Potaschelösung etwa 10 Minuten lang gekocht, um den ihm beigemischten Schwefel aufzulösen. Endlich wird er in grossen Bottichen mit heissem und kaltem Wasser ausgewaschen, bei 60 bis 90° getrocknet und in Leder oder Kisten verpackt als Vermillon in den Handel gebracht.

Nach Wehrle soll ein so dargestellter Zinnober den anerkannt schönsten chinesischen in feuriger Farbe fast noch übertreffen, wenn er mit 1 Proc. seines Gewichts Antimontrisulfid gemischt von Neuem sublimirt, das dunkelstahlgraue Sublimat zerrieben und das entstehende braunrothe Pulver erst mehrere Male mit Schwefelleberlösung ausgekocht, dann mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure digerirt und endlich wieder ausgewaschen und getrocknet wird.

b) Auf nassem Wege. Nach Brunner werden 100 Th. Quecksilber mit 38 Th. Schwefelblumen innig zusammengerieben; das Gemenge von schwarzem Quecksilbersulfid und Schwefel wird mit einer Lösung von 25 Th. Kaliumhydroxyd in 130 bis 150 Th. Wasser anhaltend unter Ersatz des verdunstenden Wassers auf 45° erwärmt, wobei nach etwa 8 Stunden die Bildung des Zinnobers beginnt, dieser sich mehr und mehr roth färbt. Sobald er feurig und glänzend erscheint wird er sogleich abfiltrirt, das metallisch gebliebene Quecksilber durch Schlämmen davon getrennt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet, weil er bei zu langer Einwirkung der Kaliumhydroxydlösung braun wird (Process s. oben).

Nach Martius bringt man 1 Th. Schwefelblumen, 7 Th. Quecksilber und 2 bis 3 Th. concentrirte Kaliumpentasulfidlösung in eine starke Glasflasche, packt sie in eine Kiste zwischen Sägespäne und lässt sie am Gatter einer Sägemühle einige Tage schütteln. Der gebildete feurig rothe Zinnober wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach Firmenich wird dies Martius'sche Verfahren in den meisten Fabriken etwas abgeändert befolgt. Es werden 5 Kg Quecksilber, 2 Kg Schwefelblumen und 4.5 Liter Kaliumpentasulfidlösung in starke, gut zu verschliessende Flaschen gebracht, die Flaschen in einer Schaukel geschüttelt und dabei im Wasserbade erhitzt. Die Kaliumpentasulfidlösung gewinnt man durch Glühen von 20 Th. Kaliumsulfat mit 6 Th. Holzkohle in einem bedeckten hessischen Tiegel, Kochen der Masse mit der 3.5fachen Menge Regenwasser, Filtriren und Erkaltenlassen der Lösung behufs Auskrystallisiren von unzersetzt gebliebenem Kaliumsulfat und längeres Kochen der davon getrennten Lösung mit 15 Th. Schwefel (S. 78). Wenn nach 3 bis 4 Stunden in der Mischung

sich ein braunes Pulver befindet, so werden die Flaschen unter öfterem Umschütteln in einem auf 45 bis 50° warmen Raum stehen gelassen, bis nach 2 bis 3 Tagen der Zinnober roth geworden ist. Dann wird er nach Zusatz von Wasser abfiltrirt, in steinernen Töpfen zur Entfernung beigemengten Schwefels mit Natronlauge behandelt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und bei 60° getrocknet.

Künstlich dargestellter Zinnober ist ein feurig scharlachrothes Pulver, in dem auf nassem Wege gewonnenen sind seltener kleine Krystalle zu erkennen als in dem in Krusten sublimirten. Er hat 8.124 spec. Gew. (Boullay), ist geruch- und geschmacklos, wirkt nicht giftig, wird am Licht allmählig dunkler gefärbt, rascher beim Erhitzen im unten zugeschmolzenen Glasröhrchen; bei 250° wird er braun, stärker erhitzt schwarz, aber beim Erkalten wieder scharlachroth; bei Glühhitze sublimirt er langsam, jedoch nicht ganz unzersetzt, denn es entwickelt sich etwas Schwefeldioxyd und im Sublimat ist ein wenig Quecksilber. Beim Erhitzen des Zinnobers an der Luft aber verbrennt er mit bläulicher Flamme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Quecksilberdampf.

Zinnober ist in Wasser, Weingeist, Aether, Salzsäure, Salpetersäure, verdünnter und kalter concentrirter Schwefelsäure, sowie in verdünnten Alkalihydroxydlösungen unlöslich, löst sich aber, auch ohne Erwärmung, in Salpeter-Salzsäure als Chlorid unter Abscheidung von Schwefel, der schliesslich sich auch als Schwefelsäure löst. Auch löst er sich als Quecksilberoxydsulfat beim Sieden mit concentrirter Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd ( $\text{HgS} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgSO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalihydroxyden löst sich der Zinnober in Alkalisulfidlösungen als Sulfosalz, z. B. als  $\text{K}_2 \text{HgS}_2$  und  $\text{K}_2 \text{Hg}_2\text{S}_3$ , aus deren Lösung Säuren schwarzes Quecksilbersulfid fällen, deren Lösung aber bei langsamem Aufnehmen von Kohlendioxydgas zuweilen dunkelrothe, hexagonale Prismen von Zinnober ausscheidet. Ammoniaklösung zersetzt den Zinnober allein nicht, wird aber eine wässrige 1.5procentige Silbernitratlösung dazu getropft, so scheidet sich schwarzes Silbersulfid aus und es entsteht Quecksilberoxydnitrat, das durch das Ammoniak in Mercuri-Oxydimercuridiammoniumnitrat verwandelt wird ( $\text{HgS} + 2 \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) (S. 533).

Eine Reduction des Zinnobers gelingt leicht; beim Erhitzen desselben mit Soda gemengt im Glaskölbechen sublimirt Quecksilber; beim Kochen desselben mit Wasser und einigen gepulverten Metallen, wie Eisen und Zink, nehmen diese seinen Schwefel auf; bei seinem Erwärmen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entweicht sein Schwefel als Wasserstoffsulfdgas

( $\text{HgS} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Hg} + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ ); beim Einwirken von concentrirter Jodwasserstoffsäure löst er sich schon in der Kälte, von verdünnter beim Erhitzen als Jodid unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas ( $\text{HgS} + 2\text{HJ} = \text{HgJ}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ); beim Sieden mit wässriger Zinnchlorürlösung geht der Zinnober zum Theil unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas, Bildung von Wasserstoffchlorid in ein braunes Gemenge von Quecksilber, Zinnsulfür und Zinnoxid über (A. Vogel), etwa:  $2\text{HgS} + 3\text{SnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Hg} + \text{SnS} + 2\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 6\text{HCl}$ .

Zu erkennen ist Zinnober an seiner Farbe, seiner Unlöslichkeit in Säuren, seiner vollständigen Flüchtigkeit beim Erhitzen unter Verbrennung mit bläulicher Flamme und Schwefeldioxydentwicklung, ferner an den Reactionen auf Quecksilberchlorid, welche seine Lösung in Königswasser nach dem Abdampfen der überschüssigen Säure giebt. Zu seiner quantitativen Bestimmung wird aus der heissen Lösung einer gewogenen Menge desselben in Königswasser nach dem Verdampfen überschüssiger Säuren, dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren des zu einem Kügelchen zusammengeschmolzenen Schwefels das Quecksilber durch Wasserstoffsulfidgas als Sulfid gefällt (S. 492), aus der davon abfiltrirten Lösung die aus einem Theil des Schwefels gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat abgeschieden (I. 407), beide Niederschläge werden gewogen: 100 Th.  $\text{HgS}$  86.21 Th.  $\text{Hg}$ . 100 Th. Zinnober; 100 Th.  $\text{BaSO}_4$  = 13.73 Th. S. die berechnete Menge zu der des nicht gelösten Schwefels zugezählt ist die Gesamtmenge des Schwefels im Zinnober, in dem 13.79 Proc. Schwefel enthalten sind.

Zu prüfen ist der Zinnober auf fremde rothe Substanzen, auf Mennige, Bleiglätte, Eisenoxd, Ziegelmehl: Sie bleiben beim Erhitzen des Zinnobers im Glasrohr zurück; speciell ist er zu prüfen auf Mennige: Bei ihrer Anwesenheit wird er beim Schütteln mit warmer Salpetersäure von 1.185 spec. Gew. vom gebildet werdenden Bleisuperoxyd braun werden, die abfiltrirte Lösung wird beim Verdampfen Bleinitrat hinterlassen, er selbst beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor entwickeln (S. 417); auf Bleiglätte und Eisenoxd: Die beim Schütteln des Zinnobers mit warmer Salpetersäure erhaltene, zu filtrirende Lösung wird bei Gegenwart der ersteren, ohne dass der Zinnober sich braun färbte, beim Zuleiten von Wasserstoffsulfidgas schwarzes Bleisulfid ausscheiden, hinterher filtrirt bei Gegenwart des letzteren auf Zusatz von Ammoniak und Ammoniumhydrosulfid schwarzes Eisensulfür geben; auf Arsen- und Antimontrisulfid: Der beim Erwärmen des Zinnobers mit verdünnter Kaliumhydroxydlösung erhaltene filtrirte Auszug darf beim Uebersättigen mit Salzsäure weder gelbes Arsensulfid, noch orangerothes Antimontrisulfid ausscheiden.

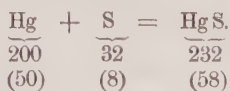
Natürlicher Zinnober wird fast nur zur Quecksilbergewinnung verwendet, künstlich dargestellter als Farbe in der Oel- und Wandmalerei, zum Färben von Siegellack, Oblaten, Wachs, Buntpapier, zu Druck- und Stempelfarben gebraucht. Als innerliches Medicament findet er wohl keine Verwendung, denn wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und Säuren ist er nicht wie andere Quecksilberpräparate wirksam, als äusserliches Medicament auch wenig, er ist ein Bestandtheil des in der Pharm. germ. enthaltenen

Cosmischen Pulvers (*Pulvis arsenicalis Cosmi*), einer innigen Mischung von 120 Th. Zinnober, 8 Th. Thierkohle, 12 Th. Drachenblut und 40 Th. weissem Arsenik. Endlich wird er selbst, oder mit andern Pulvern gemischt als Schminke gebraucht, vielen cosmetischen Präparaten zugesetzt.

2) Schwarzes Quecksilbersulfid. Reines schwarzes Quecksilbersulfid bildet sich beim Sättigen einer Quecksilberchlorid- oder Quecksilberoxydsalzlösung mit Wasserstoffsulfid oder Ammoniumhydrosulfid (S. 490). Es ist in einem von der Pharm. germ. aufgenommenen Präparat gemengt mit Schwefel enthalten, dem

Schwarzen Schwefelquecksilber, *Hydrargyrum sulfuratum nigrum* (*Aethiops mineralis*). Turquet de Mayerne lehrte es im Anfange des 17. Jahrhunderts durch Zusammenreiben von warmem Quecksilber mit geschmolzenem Schwefel, Walter Harris 1689 durch Zusammenreiben des Metalls mit Schwefelpulver darstellen; es hiess *Aethiops mineralis* oder *mercurialis*, mineralischer Mohr oder Quecksilbermohr, wurde nach seiner Bereitung unterschieden als *Aethiops Turqueti* und *Harrisii* und ebenso als Arzneimittel angewandt, wie das 1757 von J. C. Jacobi aus Quecksilbersalzlösung mit einer Lösung von Schwefel in Aetzlauge gefallte, *Pulvis hypnoticus* genannte schwarze Sulfid. Die Umwandlung des rothen Zinnobers in die schwarze Verbindung durch Erhitzen war schon zu Anfang des 18. Jahrh. bekannt, die Ansichten über den Grund ihrer Verschiedenheit s. S. 537.

Zur Darstellung des Präparates sollen nach der Pharm. germ. gleiche Theile gereinigtes Quecksilber und gereinigter Schwefel bei mässigem Erwärmen so lange mit einander verrieben werden, bis ein homogenes schwarzes Pulver entstanden ist, in dem mittelst Loupe Quecksilberkügelchen nicht mehr zu erkennen sind. Dann ist es ein Gemenge von 58 Proc. Quecksilbersulfid und 42 Proc. Schwefel:



Beim Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel entsteht unter schwacher Erwärmung nur schwarzes Quecksilbersulfid, beim Ueberschuss von Schwefel keine schwefelreichere Quecksilberverbindung; durch zeitweiligen Zusatz kleiner Mengen Ammoniumhydrosulfidlösung wird die Vereinigung beider Elemente beschleunigt, weil sich Schwefel zum Theil löst und aus der Lösung auf das Metall leicht übertragen wird; nur muss dann das Präparat hinterher mit Wasser ausgewaschen werden.



Einfacher als durch mühsames, zeitraubendes Verreiben von Quecksilber und Schwefel wird das Präparat erhalten, wenn man vollständig trocknes Quecksilber und ebenso trockne Schwefelblumen in angegebenem Verhältniss in eine damit nur etwa zu  $\frac{1}{4}$  gefüllte Flasche bringt und diese in eine Kiste zwischen Sägespänen wohl verpackt 6 bis 8 Tage an dem Gatter einer Sägemühle durchschütteln lässt; dabei wird nur die schwarze Modification des Quecksilbersulfids gebildet, sie ist quecksilberfrei.

Feines, amorphes, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, das abgesehen von beigemengtem Schwefel sich chemisch wie Zinnober verhält. Durch Kohlenstoffsulfid ist ihm freier Schwefel zu entziehen; das ungelöst bleibende schwarze Sulfid giebt beim Erhitzen im Glasröhrchen ein cochenillerothes Sublimat, dies beim Zerreiben feurigrothen Zinnober.

Um den Gehalt an Quecksilbersulfid im Präparat festzustellen, wird eine gewogene Menge desselben mehrere Male nach einander mit warmem Kohlenstoffsulfid ausgezogen, der Rückstand mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet und gewogen; vom richtig bereiteten Präparat müssen 58 Proc. Quecksilbersulfid hinterbleiben, quantitativ ist dann das Quecksilber und der Schwefel wie im Zinnober zu bestimmen. Zu prüfen ist das Präparat auf vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen, speciell auf metallisches Quecksilber: Ein mit warmer Salpetersäure von 1.185 spec. Gew. gemachter Auszug darf mit Wasserstoffsulfid kein schwarzes Quecksilbersulfid ausscheiden; auf schwarzes Antimonsulfid, Eisen: Ein mit Salzsäure bereiteter Auszug darf weder mit Wasserstoffsulfid orangerothes Antimontrisulfid, noch hinterher auf Zusatz von Ammoniak und Ammoniumhydrosulfid schwarzes Eisensulfid ausscheiden.

Anwendung findet das schwefelhaltige schwarze Quecksilbersulfid in der Medicin selten, höchstens mit gleichen Theilen fein präparirtem Antimontrisulfid gemengt als Hydrargyrum stibiato-sulfuratum (Aethiops antimonialis), das jedoch in der Pharm. germ. nicht aufgenommen worden ist.

## Kupfer. Cuprum.

Cu. 63.2.

Wie das Quecksilber ist auch das Kupfer in vielen seiner Verbindungen als zweiwerthiges Atom enthalten, in anderen als zweiwerthiges Doppelatom oder Elementradical. Das erstere, mit dem Zeichen Cu bezeichnet, hat das Atomgewicht 63.2, das zweite, mit dem Zeichen  $\text{Cu}_2$  oder Cu bezeichnet, das Atomgewicht 126.4. Das Molekül Kupfer ist aber nicht gleich einem Atom wie beim Quecksilber, sondern besteht aus 2 Atomen.

Kupfer ist nächst Gold und Silber das älteste Metall; da es in der Natur gediegen vorkommt, so konnte es schon früh verarbeitet werden. Im alten Testament heisst es Néhósbeth, der Name stammt von nahásh, schimmern, ab, es wird in der Septuaginta mit *χαλκός*, in der Vulgata mit *aës* übersetzt, womit allerdings im Alterthum ebensowohl Kupfer als seine Legirungen Messing und Bronze bezeichnet wurden. Griechen und Römer bezogen es hauptsächlich von Cypern und nannten es *aës cypricum*, woraus später *Cyprum* und *Cuprum* geworden, auch der deutsche Name Kupfer entstanden ist. Nach der cyprischen Schutzgöttin nannten es die Alchemisten Venus und gaben ihm das Symbol ♀.

Kupfer ist ein sehr verbreitetes Metall, findet sich in grösserer oder geringerer Menge gediegen, in Verbindungen namentlich im krystallinischen Schiefer bis zur Buntsandsteinformation in Gängen, Lagern, Spalten, oder eingesprengt, aufgewachsen, fein vertheilt meistens mit andern Erzen zusammen. Viel gediegenes und meistens ziemlich reines Kupfer findet sich in tesserale Krystallen, in Octaëdern, Würfeln und Rhombendodecaëdern und deren Combinationen, häufig verzerrt und unregelmässig verwachsen, mehr noch in Platten, Blechen, als Anflug, Ueberzug auf Gesteinen, haarförmig, draht- und moosförmig eingewachsen, selten in Klumpen, cylindrischen Stücken und Körnern. Dies natürlich vorkommende ist eigenthümlich roth bis braun gefärbt, bunt bis schwarz angelaufen, glänzend, geschmeidig, dehnbar und doch hart, hat 8·3 bis 8·9 spec. Gew. Grosse Mengen Kupfer finden sich in Melaphyrmandelgestein und Epidotfels gelagert im Hurondistrict am Lake superior in Nordamerika, wo Stücke bis zu 15000 Ctr. gefunden sind, kleinere Stücke kommen in Virginien, Connecticut, Chile, Peru, am Ural, in Fahlun und Cornwall vor, geringe Mengen sind bei Rheinbreitenbach und Neudorf bei Zwickau gefunden. Kupfersand und Kupferbarilla kommen jetzt von Peru und Chile nach England, welche 60 bis 80 Proc. Kupfer und 20 bis 40 Proc. Sand enthalten. Meistens ist wohl das Kupfer nach Wibel durch die reducirende Wirkung des Eisenoxyduls auf Kupferoxydsalze, nach Anderen durch Reduction von erst gebildetem Kupferchlorid mittelst Wasserstoffs entstanden.

Zu den verbreiteteren, in grösseren Mengen vorkommenden Kupfermineralien gehören: Kupferglanz,  $\text{CuS}$ ; Kupferindig,  $\text{CuS}$ ; Kupferkies (Chalkopyrit),  $\text{CuFeS}_2$ ; Buntkupfererz (Bornit),  $m\text{CuS}$ ,  $n\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}$ ; Rothkupfererz (Cuprit),  $\text{CuO}$ ; Schwarzkupfererz,  $\text{CuO}$ ; Atacamit (Kupferhornerz),  $\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$ ; Malachit,  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  und Kupferlasur,  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ .

Seltener vorkommende Kupferminerale sind: Silberkupferglanz,  $\text{Ag}_2\text{CuS}_2$ ; Cuproplumbit (Kupferbleiglanz),  $\text{Pb}_2\text{CuS}_3$ ; Selenkupfer,  $\text{CuSe}$ ; Crednerit,  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{O}_9$ ; Domeykit,  $\text{Cu}_3\text{As}$ , nebst Algodonit,  $\text{Cu}_6\text{As}$  und Whitneyit,  $\text{Cu}_9\text{As}$ ; einige Kupfersulfosalze wie Kupferantimonglanz,  $\text{CuSbS}_2$ , Kupferwismuthglanz,  $\text{CuBiS}_2$ , Bournonit,  $\text{CuPbSbS}_3$  und Nadelierz,  $\text{CuPbBiS}_3$ ; einige Oxyosalze wie Kupfervitriol (Chalkanthit),  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ; Libethenit,  $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ ; Trichalcit,  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$ ; Strahlerz,  $\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$ ; Dioptas (Kieselmalachit),  $\text{CuH}_2\text{SiO}_4$ .

In mehreren Erzen und Gesteinen sind Kupferverbindungen enthalten: Ziegelerz (Kupfereisenerz) ist ein Gemenge von Rothkupfererz und Eisenoher, Kupferlebererz ein dichtes Rothkupfererz mit Buntkupfererz; Fahlerze enthalten 14 bis 40 Proc. Kupfer als Sulfid neben den Sulfiden von Silber, Zink, Arsen und Antimon; im Kupferschiefer, einem in der untersten Schicht des besonders im Mansfeldischen, bei Stollberg am Harz und Richelsdorf in Hessen vorkommenden Zechsteins liegenden dunkeln, bituminösen Mergelschiefer sind neben fossilen Fischresten, Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz, auch deren Zersetzungsproducte enthalten.

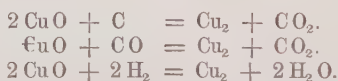
Da kleine Quantitäten Kupfer, wenn auch nur spurenweis in anderen Erzen, namentlich in Eisenerzen, ja fast in jedem durch Verwitterung entstandenen Boden vorkommen, so ist es erklärlich, zumal aus den gewöhnlichen Kupfererzen unter dem Einfluss von Luft und Wasser in Wasser lösliche Verbindungen entstehen können, dass sich geringe Spuren von Kupfer in den natürlich vorkommenden Wässern, namentlich in gewissen Mineralwässern und deren Absätzen, auch im Meerwasser finden. So sind geringe Mengen Kupfer nachgewiesen im Ocher und den unlöslichen Verdampfungsrückständen des Wassers von Rippoldsau (Figuier, Will), im Ocher des Wassers von Alexisbad im Harz (Rammelsberg), Wildungen (Fischer), von Griesbach, Rippoldsau, Steinach im Schwarzwald, vom Brohlthal, von Wiesbaden, Pyrmont, Ems, Schwalbach, Cannstadt (Wachler), im Ocher der Eisenquelle von Brückenau (Keller), auch im Wasser vieler französischen Mineralquellen.

Im Meerwasser ist Kupfer zwar nicht direct nachzuweisen, wohl aber in seiner Fauna und Flora, es ist in Pocillopora, in der Koralle Heteropora abratanoidea, sowie in der Asche verschiedener Fucusarten gefunden. Sein öfteres Vorkommen in pflanzlichen und thierischen Stoffen ist wiederholt festgestellt worden: Odling und Dupré fanden Kupfer in Mehl, Stroh, Heu, Fleisch, Eiern, Käse, Ulex fand es in der Asche vieler

thierischer Stoffe, auch in Holzkohlen, viele Forscher haben es in Galle und Gallensteinen nachgewiesen, Harless in der Leber von *Helix pomatia*, von Bibra in der Leber von Cancer, Acanthias, auch im Blut von *Helix pomatia*, Bergeron und l'Hôte in Leber und Nieren normaler Menschen, Raoult und Breton 3 bis 15 mg in 1 Kg menschlicher Leber, Cloëz im Blut des Rehs, Church im Farbstoff gewisser Vogelfedern. Durch die abweichenden Resultate, welche die Chemiker bei ihren Untersuchungen erhielten, ist bisher nicht festzustellen gewesen, ob Kupfer ein normaler, oder ein zufälliger Bestandtheil des Thier- und Pflanzenorganismus ist, für die erstere Ansicht erklären sich Commaille, Ulex, für die letztere Béchamp, Lossen.

Ausser dem terrestrischen Vorkommen des Kupfers ist das Auffinden geringer Mengen desselben in vielen Meteorsteinen von Walchner, sowie seine durch N. Lockyer auf spectrokopischem Wege festgestellte Anwesenheit in der Sonnenatmosphäre zu erwähnen.

Kupfer lässt sich aus vielen seiner Verbindungen abscheiden. Seine Oxyde werden bei gelindem Glühen durch Kohle oder Kohlenoxyd, bei noch niedriger Temperatur durch Wasserstoff reducirt:



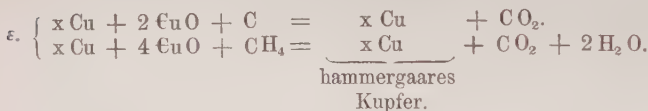
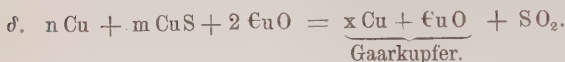
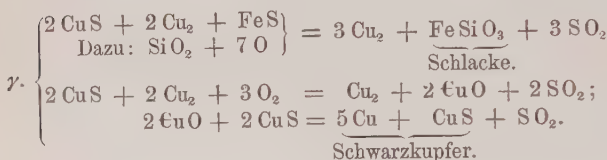
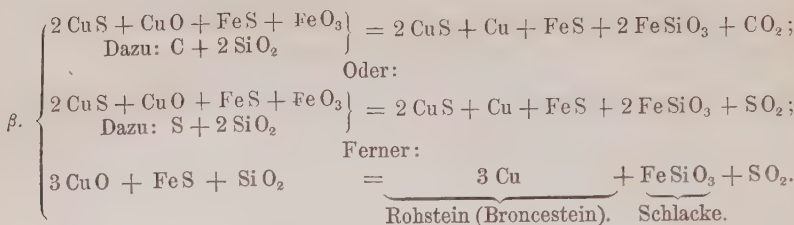
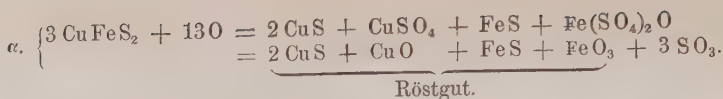
Kupferoxalat hinterlässt das Metall beim Glühen ( $\text{CuC}_2\text{O}_4 = \text{Cu} + 2\text{CO}_2$ ); Eisen, Zink und andere Metalle fällen es aus angesäuerten Kupfersalzlösungen unter Bildung entsprechender Salze (s. unten); Kupfer hinterbleibt beim Glühen eines Gemenges von Kupferchlorür, Natriumcarbonat und Ammoniumchlorid nach dem Auswaschen der Schmelze mit Wasser (Liebig und Wöhler), fällt aus Kupferacetatlösung auf Zusatz von phosphoriger Säure ( $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) (Wöhler). Es ist durch elektrolytische Zersetzung seiner Salze zu erhalten.

In Nordamerika am Lake superior wird gediegenes Kupfer bergmännisch gewonnen, sonst auf den Hütten aus geschwefelten Kupfererzen (Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferschiefer), weniger aus oxydischen (Rothkupfererz), oder aus Kupfersalzen (Malachit, Lasur, Atacamit) dargestellt, ein Theil auch als Nebenproduct bei der Gewinnung von Gold und Silber, sowie aus den Rückständen erhalten, welche beim Verbrennen kupferhaltiger Schwefelkiese für die Erzeugung von Schwefeldioxydgas zur Schwefelsäurefabrikation hinterbleiben. Die Gewinnung er-



folgt je nach Beschaffenheit der Erze auf trockenem und nassem Wege.

1) Bei der Kupfergewinnung auf trockenem Wege werden kupferkiesreiche Erze geröstet, dabei ihr Eisensulfür, event. ihre Sulfide von Nickel, Kobalt und Zink leichter und eher in Sulfate übergeführt als ihr Kupfersulfid, das nur zum kleineren Theil Sulfat wird, es werden die Sulfate bei steigender Temperatur unter Abgabe von Schwefeltrioxyd in Oxyde verwandelt ( $\alpha$ ). Wird nun das Röstgut reducirend-solvirend, d. h. mit Reductionsmitteln (Kohle, Schwefel) und Auflösungsmitteln (Kieselerde, Silicate) bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen, so geht das Eisenoxyd in Oxydul, das Kupferoxyd in Metall über; und während ersteres als Silicat in die Schlacke geht, schmilzt letzteres mit dem beim Rösten unzersetzt gebliebenen und den durch Reduction von Sulfaten durch Kohle oder Schwefel entstandenen Sulfiden zu einer kupferreicheren Verbindung, dem unter der Schlacke sich abscheidenden Rohstein resp. Bronze-stein zusammen ( $\beta$ ). Durch wiederholtes Rösten und reducirend-solvirendes Schmelzen des Rohsteins werden seine Sulfide unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas in Oxyde verwandelt, von denen das des Eisens, überhaupt die der fremden Metalle verschlackt werden, das Kupferoxyd und Kupferoxydul aber durch unzersetzt gebliebenes Kupfersulfid zu metallischem Kupfer reducirt wird; es entsteht ein nur wenig Kupfersulfid und fremde Metalle enthaltendes Schwarzkupfer, das durch eine darüber gelagerte, aus Kupfer und Eisensulfür bestehende dünne Schicht Dünnslein vor Verschlackung geschützt wird ( $\gamma$ ). Das Schwarzkupfer wird dann oxydirend geschmolzen, wobei sich vorzugsweise seine fremden Metalle und der Schwefel oxydiren, die Metalloxyde verschlacken, aber auch Kupferoxydul entsteht, das sich theils dem schmelzenden Kupfer beimeugt, theils Kupfersulfid zu Kupfer reducirt, oder seinen Sauerstoff an fremde Metalle abgibt, deren Oxyde dann auf dem nun entstandenen Gaarkupfer schwimmen ( $\delta$ ). Dies wird endlich noch zur Reduction des Kupferoxyduls mit Holzkohlenpulver geschmolzen, oder gepolt (pole, Stange), d. h. man steckt in das geschmolzene Metall eine Stange von grünem Holz, wobei sich unter starkem Aufschäumen reducirend wirkende Gase, Kohlenwasserstoffe entwickeln und wiederholt dies, bis das Kupfer hammergaar ist, eine Probe desselben sich hämmern und walzen lässt ( $\epsilon$ ). Annähernd übersichtlich werden die hier angegebenen Processe durch folgende Gleichungen:



Man unterscheidet bei der Kupfergewinnung, der die vorstehenden Reactionen zu Grunde liegen, zwei Processe, den deutschen Schachtofenprocess und den englischen Flammofenprocess.

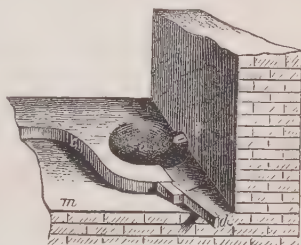
a) Beim deutschen Schachtofenprocess werden geschwefelte Erze in freien Haufen, wie im Mansfeld'schen der Kupferschiefer, seltener in Stadeln, häufig in geradewandigen, nach oben etwas zusammengezogenen Schachtöfen unter Regulirung des Luftzutritts geröstet, vielfach werden dazu, namentlich bei Verwendung von Erzen in Stückenform, nach oben sich erweiternde niedere Doppelschachtöfen, sog. Kilns benutzt, in die man die Erze durch seitliche Oeffnungen auf bereits glühende Koaks einträgt und unter öfterem Durchstechen derselben in dem Maasse davon nachschüttet, als die Koaks niederbrennen. Unter Regelung des Luftzutritts unterhält der verbrennende Schwefel die nöthige Rösthitze, das dabei auftretende Schwefeldioxydgas wird durch Canäle in einen gemeinschaftlichen Raum zum Gebrauch für Schwefelsäurefabriken geleitet, nach beendeter Röstung unten aus dem Ofen das Röstgut herausgezogen. Dies kommt zum Verschmelzen mit Holzkohlen oder Koaks, mit oder ohne Zusatz von Schwarzkupferschlacken, in Gebläseschachtöfen von sehr verschiedener Form. Im Mansfeld'schen wendet man sog. Brillenöfen an. Es sind hohe, mit einem Schornstein mantelförmig umgebene Schachtöfen, welche sich im mittleren Theil bauchförmig erweitern, nach oben hin wieder pyramidenförmig zusammenziehen; sie haben einen etwas geneigten Sohlstein und unten einen seitwärts befindlichen Augenstein, der zwischen den Ofenwangen zwei verschliessbare Augenöffnungen zum Abfluss des niederschmelzenden Rohsteins und der darauf schwimmenden Schlacke besitzt. Von diesem Rohstein, welcher aus den Augenöffnungen durch Canäle oder Spuren in davor liegende Heerdiegel abfließt, daher auch Spurstein heisst, wird die auf-

schwimmende Schlacke durch Ueberfliessenlassen entfernt, dann wird er durch eine Stichöffnung in einen Wasserbehälter fließen gelassen, in dem er sich granulirt ansammelt.

Um den so gewonnenen Rohstein in Schwarzkupfer umzuwandeln, wird er je nach Umständen entweder noch einmal abgeröstet und wie die Erze auf Stein verschmolzen, oder gleich in Schächtföfen gebracht, welche niedriger als die zum Rohsteinschmelzen benutzten sein müssen, damit die Reduction des Eisens möglichst vermieden wird. Denn wegen Schwerschmelzbarkeit des Schwarzkupfers muss die Ofentemperatur sehr gesteigert werden, was bei Verwendung hoher Schächtföfen die Eisenreduction sehr begünstigen würde. Das in solcher Weise gewonnene Mansfelder Schwarzkupfer ist bei einem Gehalt von 88 bis 95 Proc. Kupfer schmutzigbraun, spröde, körnig bis krystallinisch, die nebenbei gewonnene Schlacke enthält 2 bis 3 Proc. Kupfer und wird beim Rohsteinschmelzen als Zuschlag gebraucht.

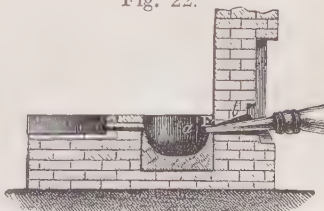
Um Schwarzkupfer in Gaar- oder Rosettenkupfer umzuwandeln wird es in einem kleinen Heerde, Figur 21 und 22. in einer gemauerten und

Fig. 21.



mit einer Mischung von 1 Th. Kohlenpulver, 3 Th. Thon und etwas Sand (Gestübbe) ausgekleideten Grube *a* im Kohlen- oder Koaksfeuer im Luftstrome geschmolzen, den eine aus der Brandmauer *t* hervorragende Düse eines Gebläses *E* zuführt. Man schichtet das Schwarzkupfer in der Heerdgrube auf die Kohlen in bestimmter Entfernung von der Brandmauer, füllt den Raum zwischen letzterer und dem Schwarzkupfer ganz mit Kohlen, entzündet sie, und schmilzt nun unter Anlassen des Gebläses das Schwarzkupfer nieder, wobei immer von neuem Schwarzkupfer nachgeschüttet, und gebildete Schlacke durch einen Canal *d* abgelassen wird. Dann lässt man das Gebläse noch einige Zeit auf die Oberfläche des flüssigen Kupfers wirken, bis die Vorzeichen beginnender Gaare an den rothen Spitzen der vorher nur grünen Flamme, an dem Rothwerden der anfangs schwarzen oder grünen Schlacken hervortreten. Man taucht zeitweilig ein blankes Eisen (Gaareisen) in das flüssige Kupfer, lässt den angesetzten Gaarspan erkalten, schlägt ihn ab und erkennt an seiner Beschaffenheit die Gaare des Kupfers. Ist der Span dick, aussen glatt und innen gelb, so ist das Kupfer noch unrein, zu jung. das Schmelzen muss fortgesetzt werden; ist er dick, aussen rau, innen fast weiss, so ist das Kupfer übergear, es muss Schwarzkupfer zugesetzt werden; ist der Span aber dünn, aussen rau, innen schön kupferroth, so ist das Kupfer gear. In letzterem Falle lässt man es unter einer Decke von Kohlenklein bis zu einem gewissen Grade abkühlen, giesst Wasser darauf, hebt die oberste erkaltete Scheibe ab, stellt sie aufrecht in fließendes Wasser und entleert auf diese Weise den Heerd. Man erhält so Rosetten oder Rosettenkupfer, seltener giesst man das Gaarkupfer in Formen.

Fig. 22.



Anstatt der kleinen Gaarheerde werden auch sog. Spleissöfen zum Gaarmachen des Schwarzkupfers benutzt; es sind Flammöfen, auf deren Sohle 60 bis 80 Ctr. Schwarzkupfer unter Luftzutritt durch die hindurchstreichende Flamme bei starkem Feuer erst zum Rothglühen, dann zum Schmelzen ge-

bracht werden. Die entstehende Schlacke wird zeitweise abgezogen, dann noch eine Zeit geschmolzen, bis das Kupfer nach Ausweis des Gaarspans gaar ist. Dann wird es in einen daneben befindlichen Stichheerd abgelassen und in Rosetten geformt (Spleisskupfer).

Endlich wird das Gaarkupfer hammergaar gemacht. Man schmilzt es in Kohlenfeuer auf einem kleinen Gaarherde, so dass aber die Gebläseluft nur die Kohlen, nicht das geschmolzene Kupfer trifft, dies sich vielmehr in einer für die Reduction seines Oxyduls günstigen Atmosphäre von Kohlenoxydgas befindet. Sobald das Kupfer einen Span giebt, der sich heiss und kalt ohne rissig zu werden zusammenschlagen lässt, ist es hammergaar. muss auch dann gleich in Formen abgelassen werden, weil es sonst bei längerer Berührung mit den Kohlen wieder spröde, brüchig wird, nicht weil es Kohlenstoff aufnimmt, sondern weil ihm dann nach Abel das Kupferoxydul vollständig genommen wird, welches in zähem, hammergaaren Kupfer stets noch in kleiner Menge enthalten ist.

b) Beim englischen Flammofenprocess werden sämtliche Operationen in Flammöfen ausgeführt, aber beim reducirenden Schmelzen des Röstgutes statt der Kohle der im Röstgut selbst noch vorhandene Schwefel angewandt. Die Kupferkies und Schwefelkies enthaltenden Erze werden mit Quarz und Schlacken zu 60 bis 70 Ctr. auf der Sohle eines Flammofens unter Luftzutritt und zeitweisem Umrühren mit eisernen Stangen geröstet, bis nach 12 bis 24 Stunden eine genügende Menge Kupferoxyd, Kupfersulfür und Eisenoxyd gebildet ist. Dann wird dieses Röstgut unter Zusatz von Schwarzkupferschlacken in einen zweiten kleineren Flammofen gebracht, auf dessen muldenförmiger Heerdsohle ausgebreitet, das Feuer angeschürt und der Zug verstärkt. Erst bleibt die Mischung ruhig liegen, sie schmilzt allmählig unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas; ist sie aber ganz geschmolzen, so wird sie mit Hülfe langer eiserner Harken umgerührt, dabei noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang verstärktem Feuer ausgesetzt. Dann wird die Schlacke in dicht neben dem Ofen befindliche Behälter, sog. Sandmulden, abgezogen, der geschmolzene Broncestein aber durch eine an der Heerdsohle angebrachte Stichöffnung in ein seitwärts angebrachtes, mit Wasser gefülltes Bassin in dünnem Strahl abgelassen, wobei es granulirt erkaltet.

Der Broncestein, welcher etwa 35 Proc. Kupfer enthält, wird weiter 24 Stunden lang geröstet, hierauf mit oxydischen Kupfererzen und Schwarzkupferschlacken zusammengesmolzen, wobei weisser Concentrationsstein entsteht. Dieser besteht hauptsächlich aus Kupfersulfür; er wird noch mal geröstet und geschmolzen, abwechselnd bei niedriger Temperatur um Kupferoxydul zu bilden, dann bei höherer, damit sich das Oxydul mit dem Kupfersulfür umsetzt. Dabei entweicht dann Schwefeldioxydgas, unter kupferhaltiger Schlacke scheidet sich ein ziemlich schwefelfreies Schwarzkupfer aus, das nach dem Abstechen in Sandformen durch entweichendes Schwefeldioxydgas blasig wird, daher auch Blasenkupfer heisst.

Das so gewonnene Schwarzkupfer wird gleich in hammergaares Raffinadekupfer übergeführt, zu diesem Zweck auf der Sohle eines kleinen Flammofens erst bei mässigem, dann bei stärkerem Luftzutritt eingeschmolzen, um fremde Beimischungen zu oxydiren, sie als Oxyde zu verflüchtigen oder zu verschlacken, auch um Kupferoxydul zu erzeugen, das unter eigener Reduction fremde Metalle kräftig oxydirt. Diese Operation heisst das Braten. Endlich wird das Kupfer zur Reinigung von Kupferoxydul gepolt (S. 547). Man taucht in das geschmolzene Metall grüne Holzstangen, welche unter lebhafter Gasentwicklung verkohlen und schmilzt das Kupfer noch so lange unter einer Kohlendecke, bis eine herausgenommene Probe hammergaar ist, bis sie in Barren

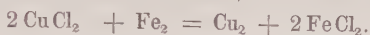


gegossen nach dem Erkalten schön kupferroth aussieht und sich in heissem und kaltem Zustande ohne rissig zu werden hämmern lässt.

In neuerer Zeit setzt man während des Polens ein 7 Proc. Phosphor enthaltendes Kupfer im Verhältniss 1 : 100 hinzu; dabei nimmt der Phosphor den Sauerstoff des Kupferoxyduls auf, es hinterbleibt aber ein 0.03 Proc. Phosphor enthaltendes Kupfer (Weston).

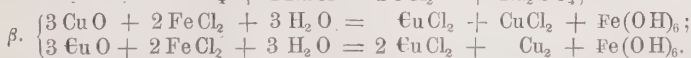
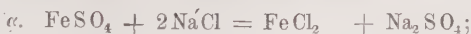
Während geschwefelte Erze zur Kupfergewinnung allen den genannten Processen unterworfen werden müssen, können oxydische Erze (Rothkupfererz, Malachit, Lasur) gleich auf Schwarzkupfer verarbeitet werden. Doch geschieht das selten wegen zu grosser Verluste an Kupfer durch Verschlackung, häufiger werden sie mit geschwefelten Erzen zusammen verhüttet, oder ihr Kupfer wird ihnen auf nassem Wege entzogen.

2) Bei der Kupfergewinnung auf nassem Wege wird das Kupfer aus seinen Lösungen durch Eisen gefällt:



Sie wird ausser bei oxydischen Erzen bei armen Erzen angewandt, auch bei der Kupfergewinnung aus Grubenwässern, sog. Cementwässern, welche in mehreren Bergwerken auftreten, durch Verwitterung von Kupferkies unter dem Einfluss der Atmosphäre und des Wassers gebildet worden sind, und Kupfersulfat neben Eisenoxydulsulfat enthalten.

Um das Kupfer der Erze in Lösung zu bringen, werden oxydische Erze nach genügender Zerkleinerung direct mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, selten durch gemeinschaftliche Einwirkung von Schwefeldioxydgas, Luft und Wasserdampf ausgezogen, die Lösungen von Kupferchlorid resp. Kupfersulfat von der ungelöst gebliebenen Gangart getrennt. Geschwefelte Erze müssen dagegen erst für Säuren zugänglich gemacht werden. Das geschieht durch Verwittern derselben bei längerem Liegen an der Luft, schneller durch gelindes Rösten, wobei Kupfer- und Eisensulfid in Sulfate übergehen, diese ihnen hinterher mit Wasser entzogen werden können. Werden die Erze nach dem Rösten stark erhitzt, so müssen sie hinterher mit Säuren ausgezogen werden, weil dann die entstandenen Sulfate in Oxyde übergegangen sind. Werden sie aber unter Zusatz von 7 bis 15 Proc. Kochsalz geröstet, so geht das entstandene Eisenoxydsulfat grösstentheils in Oxyd über, das entstandene Kupfersulfat aber durch Umsetzung mit Natriumchlorid in Kupferchlorid, das ihm schwach salzsäurehaltiges Wasser entzieht. Hunt und Douglas ziehen oxydische Kupfererze, geglühte Malachite oder Lasure, oder geröstete geschwefelte Kupfererze mit einer Lösung von 120 Th. Kochsalz oder 112 Th. Calciumchlorid und 280 Th. Eisenvitriol in 1 l Wasser aus, nachdem ihr noch 200 Th. Kochsalz zugefügt waren; es bildet sich im Lösungsmittel Eisenchlorür ( $\alpha$ ), das bei Gegenwart von Kochsalz Kupferoxyde in Chlorür und Chlorid verwandelt ( $\beta$ ); das Chlorid löst sich in Wasser, das Chlorür wird durch das Kochsalz ebenfalls gelöst:



Aus den in der einen oder anderen Weise dargestellten Lösungen wird möglichst bei Luftabschluss durch zugefügte Eisengranalien, Eisenblechabfälle, auch durch Stabeisen, Kupfer gefällt, wenn dabei zeitweilig das Ganze umge-

rührt oder in rotirenden Fässern bewegt wird, damit die Oberfläche des Eisens vom darauf niedergeschlagenen Kupfer immer wieder frei wird. Das gefällte Cementkupfer, durchschnittlich 30 Proc. Kupfer, ferner basische Eisensalze, Graphit und Eisentheilchen enthaltend, wird durch Sieben und Schlämmen mit Wasser gereinigt und dann entweder in Flammöfen raffinirt, oder auf Schwarzkupfer verschmolzen, letzteres in Gaarkupfer übergeführt.

Cementkupfer wird auch aus kupferhaltigem Schwefelkies gewonnen, nachdem er für die Schwefelsäurefabrikation geröstet worden ist (I. 397); die Röstrückstände, welche Eisenoxyd, basisches Eisensulfat und Kupfersulfat enthalten, werden mit 12 bis 15 Proc. Kochsalz gemischt geröstet, sie enthalten dann Kupferchlorid, Kupferchlorür und Kupferoxyd. Zur Extraction des ersteren werden sie mit Wasser, der letzteren mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt; das letztere wird durch Condensation der beim Rösten entweichenden salzsauren Dämpfe in Thürmen erhalten, in denen Wasser über Koaks oder Cementsteine herabfließt, es ist in ihm etwas Kupferchlorid gelöst, das mit den Salzsäuredämpfen beim Rösten entwich. Aus der Lösung wird das Kupfer durch Eisen gefällt (Longmaid und Henderson). Ferner wird es als Nebenproduct erhalten bei der Gold- und Silbergewinnung aus kupferhaltigen Erzen (S. 443), bei der Gold- und Silberscheidung aus Münzen, sowie bei der Verarbeitung kupferhaltiger Zinnerze (s. Zinn).

Statt des an mehreren Orten zur Fällung des Kupfers zu theuren Eisens werden die Lösungen mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt (Sinding), oder mit Aetzkalk versetzt (Becchi und Haupt). Ersteres wird durch Zusammenbringen von Leuchtgas mit Schwefeldämpfen erzeugt und liefert Kupfersulfid, welches gesammelt, gewaschen und getrocknet auf Rohstein, oder nach vorheriger Röstung gleich auf Schwarzkupfer verschmolzen wird; letzterer fällt Kupfer und Eisenhydroxyd, welche gesammelt und getrocknet zu Schwarzkupfer verarbeitet werden.

Die Gesamtkupferproduction betrug 1879 in Europa und Amerika etwa 2 Mill. Ctr., davon kamen auf

|                       |              |
|-----------------------|--------------|
| Chile . . . . .       | 850 000 Ctr. |
| Nordamerika . . . . . | 340 000 ..   |
| England . . . . .     | 350 000 ..   |
| Russland . . . . .    | 150 000 ..   |
| Deutschland . . . . . | 120 000 ..   |

Alles im Handel vorkommende Kupfer ist nicht rein, es enthält wenigstens Spuren fremder Metalle, namentlich von Eisen, auch wohl von Schwefel und Kupferoxydul. Chemisch reines Kupfer ist aber zu erhalten:

1) Durch Reduction von Kupferoxyd. Um letzteres zu erhalten wird aus der wässrigen Lösung eines erst aus verdünnter Salpetersäure, dann mehrere Male aus Wasser umkrystallisirten Kupfersulfats durch den galvanischen Strom Kupfer gefällt (s. unten); dies wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Nitrat in einem Platintiegel stark geglüht, wobei Kupferoxyd hinterbleibt. Dies wird in einem schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt durch darüber geleiteten Wasserstoff zersetzt (S. 546), und das reducirte Kupfer im Stickstoffgasstrome erkalten gelassen.

2) Durch Elektrolyse von Kupfersalz. Es wird die wässrige Lösung von Kupfersulfat durch Vermischen von Kalilauge bis zur Fällung von basischem Salz von einem Wismuthgehalt befreiet, die aufgekochte, filtrirte Lösung zur Krystallisation verdampft, von dem auskrystallisirten Kupfersulfat eine fast gesättigte wässrige Lösung dargestellt und durch diese nach Zusatz von concentrirter Salpetersäure (4 cbcm zu 100 cbcm) ein galvanischer Strom so geleitet, dass sie nicht ganz entfärbt, das Kupfer also nicht vollständig abgeschieden wird, fremde Metalle überhaupt nicht ausgeschieden werden. Von dem in einem Platinconus endigenden — Pol wird das ausgeschiedene Metall durch Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft, der Rückstand geglüht und das zurückbleibende Oxyd durch Wasserstoff reducirt (s. oben). Zu weiteren elektrolytischen Zersetzungen anderer Kupfersulfatlösung dienen Streifen des so erhaltenen Metalls als Elektroden. Dabei werden Stangen erhalten, die nach dem Zerschlagen wiederholt mit Wasser ausgekocht werden müssen, um die letzten Sulfatreste zu entfernen. Je 50 g dieser Stückchen werden dann in einer Porcellanröhre bei hoher Temperatur erst im Kohlendioxydgasstrom, dann im Wasserstoffgasstrom geschmolzen und endlich im Kohlendioxydgasstrom erkalten gelassen (W. Hampe).

Feines Kupferpulver wird aus einer gesättigten, wässrigen, mit gleichem Volumen Salzsäure vermischten Kupfersulfatlösung durch einen Zinkblechstreifen gefällt, es wird anfangs mit schwachem, später mit starkem Weingeist ausgewaschen (Löw). — Oder man setzt zu einer concentrirten wässrigen Kupfersulfatlösung einen Ueberschuss von nicht zu feinen Zinkgranalien, schüttelt das Ganze eine zeitlang, siebt darnach das abgeschiedene Kupferpulver durch ein Haarsieb ab und trocknet es schnell nach dem Abwaschen mit Wasser (Gulielmo). Gut ist es das reducirte Kupferpulver vor dem Trocknen mit verdünnter Schwefelsäure auszukochen, um alles beigemengte Zink zu lösen, es dann mit Wasser gewaschen zwischen Papier abzupressen und entweder unter 75°, oder im Wasserstoffgasstrom zu trocknen (R. Böttger). — Oder man versetzt eine ammoniakalische Kupferoxydlösung mit Traubenzucker, dann mit Kalilauge bis zur starken bleibenden Fällung, kocht etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde und wäscht das dann abgeschiedene abfiltrirte Kupferpulver mit heissem Wasser (Stolba).

Kupfer ist ein rothes, glänzendes, zähes und geschmeidiges, dehn- und hämmerbares, sehr festes Metall, hat hakigen und faserigen Bruch, ist härter als Silber, weicher als Platin, lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen, zu feinem Draht aus-

ziehen, auch schweissen, hat einen guten Klang. Seine gewöhnliche als kupferroth bezeichnete Farbe soll durch Spuren von Kupferoxydul bedingt sein, ganz reines Kupfer hellgelbroth sein, in dünnen Blättchen lässt es grünes, nach andern Angaben blaues und röthlich violettes Licht durch; Spuren von Arsen machen es weniger fest, 0.05 Proc. Wismuth machen es kaltbrüchig, 0.1 Proc. verursachen sein Zerbröckeln in Hellrothglühhitze unter dem Hammerschlag. Es krystallisirt in tesseralen Formen, Krystalle gewinnt man beim Schmelzen und Abgiessen des flüssigen Metalls nach theilweiser Erstarrung, zuweilen auch bei langsamer Reduction von Kupfersalzlösungen durch schweflige Säure, namentlich durch Phosphor; lässt man Phosphorstücke mit blankem Kupferdraht unter Kupfersulfatlösung in Berührung, so entstehen nach Monaten neben Kupferphosphid isolirte Kupferoctaëder (Wöhler). Das specifische Gewicht des Handelskupfers ist 8.2 bis 8.5, des elektrolytisch ausgeschiedenen chemisch reinen bei  $0^{\circ} = 8.945$  (Hampe), des geschmolzenen 8.921, des gewalzten und geschmiedeten 8.952 (Marchand und Scheerer), des durch Wasserstoff reducirten 8.36 bis 8.41 (Playfair und Joule).

Das Kupfer schmilzt bei  $1330^{\circ}$  (v. Riemsdyk),  $1054^{\circ}$  (Violle), also schwerer als Silber und leichter als Gold, es ist unmittelbar vor dem Schmelzen spröde, zerreiblich (Bischoff), erscheint geschmolzen blaugrün, nimmt beim Schmelzen verschiedene Gase, z. B. Wasserstoff, Schwefeldioxyd (kein Kohlendioxyd und keinen Stickstoff) auf, entlässt sie wieder beim Erkalten, spratzt in Folge dessen, wenn die entweichenden Gase die schon etwas erkaltete Oberfläche durchbrechen müssen. Beim Erkalten dehnt sich geschmolzenes Kupfer etwas aus. Im Knallgasgebläse bei höchster Weissgluth beginnt das Kupfer zu sieden, aber auch dann vermag es nur im Wasserstoffgasstrome etwas zu verdampfen.

Im compacten Zustande ist das Kupfer in trockner Luft unveränderlich, aber in feuchter, kohlendioxydhaltiger überzieht es sich langsam mit malachitähnlichem, grünen basischen Kupfercarbonat (*Aerugo nobilis*, *Patina antiqua*) und verwandelt sich darunter wohl in Kupferoxydul. Beim Erhitzen an der Luft färbt es sich bunt, beim Glühen bedeckt es sich mit oxydulhaltigem Oxyd, dem Kupferhammerschlag. In Wasser ist es unlöslich, es zersetzt auch Wasser nicht, wohl aber darüber geleiteten Wasserdampf, wenn es weissglühend ist.

Zu erkennen ist Kupfer an seinen physikalischen Eigenschaften; es wird aus seinen Verbindungen beim Zusammenschmelzen derselben mit Soda in der Löthrohrflamme auf Kohle reducirt und hinterbleibt beim Zerreiben der Schmelze



und Abschlämmen der Kohle in rothen Blättchen, die sich in Salpetersäure lösen. Einen Beschlag giebt es beim Erhitzen auf Kohle nicht, aber es bedeckt sich mit schwarzem Oxyd. Mit Borax oder Phosphorsalz schmelzen Kupferoxyd und seine Verbindungen in der Oxydationsflamme des Löthrohrs zu einem in der Hitze grünen, nach dem Erkalten blauen Glase zusammen, das in der Reductionsflamme, namentlich nach Zusatz von etwas Zinn (Stanniol), undurchsichtig braunroth wird (Unterschied von Chrom), weil das Oxyd zu Oxydul reducirt wird; nur Kupferoxydul selbst färbt eine damit zusammengeschmolzene Borax- oder Phosphorsalzperle auch in der Oxydationsflamme leberbraun, was bei Gegenwart von Kupferoxyd erst in der Reductionsflamme stattfindet. Kupferverbindungen färben eine nicht leuchtende Gasflamme, oder die Spitze einer Löthrohrflamme grün oder blau: das Spectrum solcher Flamme zeigt eine grosse Anzahl von Linien, von denen zwei violette besonders hervortreten, das Funkenspectrum des Kupferchlorids zeigt namentlich zwei helle Linien in Grün (Lecoq de Boisbaudran).

Aus Kupferoxydsalzlösungen fallen Kalium- und Natriumhydroxyd: Voluminöses, blaues, etwas Alkali und basisches Salz enthaltendes, im Ueberschuss der Reagentien unlösliches, in Ammoniak lösliches Kupferhydroxyd, das beim Kochen mit den überschüssigen Reagentien schwarzbraun wird und sich dann nicht mehr in Ammoniak löst ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{KNO}_3$ ); Ammoniak: Grünblaues basisches Salz, das sich im überschüssigen Reagens mit blauer Farbe löst; Natriumcarbonat: Voluminöses, blaues basisches Kupfercarbonat, das beim Sieden der Mischung unter Kohlendioxydentwicklung sich in schwarzes basisches Salz verwandelt, welches jedoch in Ammoniak sich löst ( $2 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{H}_2 \text{O} = \text{Cu}_2 \text{CO}_3(\text{OH})_2 + 4 \text{NaNO}_3 + \text{CO}_2$ ); Natriumhydrogencarbonat giebt dasselbe basische Salz, löst es aber im Ueberschuss zugesetzt auf; Ammoniumcarbonat: Hellgrünliches basisches Kupferoxydsalz, das im überschüssigen Reagens sich mit blauer Farbe löst; Natriumphosphat: Bläulichweisses Kupferphosphat; Kaliumchromat: Braunrothes, in Salpetersäure und Ammoniak lösliches Kupferchromat, dessen ammoniakalische Lösung smaragdgrün aussieht; Wasserstoffsulfid und Ammoniumhydrosulfid: Schwarzes Kupfersulfidsulfid, das sich feucht schon auf dem Filter leicht oxydirt, in Salpetersäure, auch in Kaliumcyanidlösung löslich, in verdünnter Schwefelsäure (1:5), auch in Ammoniumhydrosulfid unlöslich ist, in letzterem Reagens sich aber bei Anwesenheit anderer darin löslicher Sulfide löst ( $4 \text{CuCl}_2 + 4 \text{H}_2 \text{S} = \text{Cu}_4 \text{S}_3 + \text{S} + 8 \text{HCl}$ ); Oxalsäure: Bläulichweisses Kupferoxalat, das leicht in Ammoniak, schwer in Alkalioxalat löslich ist ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2 \text{C}_2 \text{O}_4 = \text{CuC}_2 \text{O}_4 + 2 \text{HNO}_3$ ); Kaliumjodid: Weisses, im Ueberschuss des Reagens, sowie auch in Ammoniak lösliches Kupferjodür, während Jod gelöst bleibt ( $2 \text{CuSO}_4 + 4 \text{KJ} = \text{CuJ}_2 + 2 \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{J}_2$ ); Kaliumcyanid: Gelbgrünes Kupfercyanid, das allmählig unter Verlust von Cyan weisses Kupfercyanür wird, dessen Lösung im Ueberschuss des Reagens durch Ammoniumhydrosulfid nicht gefällt wird ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KCy} = \text{CuCy}_2 + 2 \text{KNO}_3$ ); Kaliumferrocyanür: Rothbraunes, in Salzsäure unlösliches Kupferferrocyanür ( $2 \text{CuSO}_4 + \text{K}_4 \text{FeCy}_6 = \text{Cu}_2 \text{FeCy}_6 + 2 \text{K}_2 \text{SO}_4$ ), Kaliumferricyanid: Gelbgrünes, in Salzsäure unlösliches Kupferferricyanid. Bariumcarbonat fällt schon aus kalter Kupfersalzlösung den grössten Theil des Kupfers als basisches Carbonat, Eisen und Zink fallen daraus metallisches Kupfer, überziehen sich damit.

Gewisse nicht flüchtige organische Substanzen verhindern die Fällung der Kupfersalzlösungen durch Alkalihydroxyd, eine solche alkalische Kupfersalzlösung ist lasurblau wie eine ammoniakalische; sie wird selbst beim Sieden nicht verändert, wenn sie Citronensäure oder Weinsäure enthält, scheidet aber schon bei längerem Stehen, schnell beim Erwärmen, alles Kupfer

als Oxydul aus, wenn sie Trauben- oder Milchzucker enthält. Jedoch fällt Kaliumferrocyanür eine Kupferlösung auch bei grossen Mengen organischer Substanzen.

Zur Nachweisung sehr geringer Mengen Kupfer ist umgekehrt wie bei der Nachweisung von Blausäure zu verfahren (I. 748): Man setzt zur Lösung einige Tropfen Guajactinctur und etwas verdünnte Blausäure, erkennt dann die Anwesenheit von Kupfer an der blau werdenden Flüssigkeit, auch daran, dass damit geschütteltes Chloroform sich blau färbt. Da die Reaction nach Schönn am empfindlichsten ist, wenn Kupferchlorid zugegen ist, so empfiehlt es sich zu dessen Bildung der auf Kupfer zu prüfenden Flüssigkeit etwas Kalium- oder Ammoniumchlorid zuzusetzen.

Die wichtigsten Reagentien für Kupfer sind Ammoniak und Kaliumferrocyanür. Ersteres im Ueberschuss zugesetzt, bläuet schon sehr verdünnte Kupfersalzlösungen, letzteres färbt wenigstens noch solche Kupfersalzlösungen röthlich-braun, welche durch überschüssiges Ammoniak nicht mehr gebläuet werden. Auch fallen Eisen und Zink die kleinsten Spuren Kupfer aus seinen Lösungen, namentlich dann, wenn die Lösung schwach angesäuert auf ein Platinblech getropft ist und in dieser ein Zinkstab das Platinblech berührt; das reducirte Kupfer scheidet sich auf dem Platin als rother Ueberzug aus. Schon durch die Farbe der bei mehreren Reactionen entstehenden Niederschläge ist das Kupfer von Zink, Blei, Silber, Quecksilber und anderen Metallen zu unterscheiden, vom Cadmium s. S. 374.

Zur quantitativen Bestimmung des Kupfers wird es in Oxyd oder Sulfür übergeführt und aus deren Menge die des Kupfers berechnet, oder es wird aus gewissen Lösungen metallisch abgeschieden und gewogen.

Als Oxyd ist es in Lösungen, welche ausser Kupfer keine andern durch Alkalihydroxyd fällbare Metalle und keine die Fällung des Kupfers durch dieses Reagens verhindernde organischen Stoffe enthalten dürfen, in folgender Weise zu bestimmen: Die Lösung einer gewogenen Menge der Kupferverbindung in Wasser oder Säuren wird in einem Becherglase bis fast zum Sieden erhitzt und mit Kalium- oder Natriumhydroxydlösung in geringem Ueberschuss vermischt, das ausscheidende schwarze Kupferhydroxyd nach dem Absetzen erst durch Decantiren mit siedendem Wasser, dann nach sorgfältigem Sammeln auf einem Filter vollständig mit siedendem Wasser ausgewaschen und das Filter mit Inhalt getrocknet. Nunmehr wird der Filterinhalt in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht, das Filter in einer Platinspirale verbrannt, die Asche in den Tiegel gebracht, diese mit einem Tropfen Salpetersäure durchfeuchtet, um das beim Verbrennen des Filters aus dem angehängten Oxyd reducirte Kupfer in Nitrat umzuwandeln, darauf der Tiegel erst mässig, dann stärker bis zum Glühen erhitzt und dadurch alles Kupfer in Oxyd umgewandelt. Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Kupferoxyds,  $\text{Cu O}$ , von dem 100 Th. = 79.79 Th. Kupfer entsprechen. — Kupfersalze mit in der Hitze flüchtigen, oder leicht zersetzbaren Säuren, Kupfercarbonat und -nitrat, hinterlassen schon bei erst mässigem, hinterher starkem Glühen reines Kupferoxyd. Kupfersalze organischer Säuren aber geben beim Glühen für sich unter dem Einfluss der entstehenden Kohle auf das Oxyd einen oxydulhaltigen Rückstand; daher mischt man demselben etwas reines Quecksilberoxyd zu und glüht, wobei dessen Sauerstoff das Kupferoxydul in Oxyd verwandelt, oder befeuchtet ihn wiederholt mit Salpetersäure und glüht jedes Mal, wobei diese das Oxydul oxydirt. Doch erleidet man bei Verwendung von Salpetersäure leicht einen Verlust wegen des schwer zu vermeidenden Spritzens.

Vorzugsweise bei einer Trennung des zu bestimmenden Kupfers von Eisen, Aluminium u. a. Metallen versetzt man die concentrirte säurefreie Lösung einer gewogenen Menge der Kupferverbindung mit einer genügenden Menge

wässriger Kaliumoxalatlösung (1 : 3) und lässt die Mischung einige Zeit stehen. Hierbei scheidet sich alles Kupfer als blaues, krystallinisches Kaliumkupferoxalat aus. Nach dem Vermischen der Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen concentrirter Essigsäure ist sie kupferfrei. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit einer aus gleichen Volumen Essigsäure, Weingeist und Wasser bestehenden Mischung ausgewaschen, zur Zersetzung das Oxalat in einem gewogenen Porcellantiegel schwach geglühet, der Rückstand mit Wasser wiederholt ausgelaugt, das zurückbleibende Kupferoxyd im Tiegel getrocknet und dieser gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Kupferoxyds (Classen).

Als Sulfür ist das Kupfer direct in Lösungen zu bestimmen, welche ausser Kupfer nicht andere durch Wasserstoffsulfid oder Kaliumsulfocyanat fällbare Metalle enthalten. Die erhitze nicht zu saure, namentlich keine freie Salpetersäure enthaltende Lösung einer gewogenen Menge der Kupferverbindung wird mit Wasserstoffsulfid gesättigt, das niedergefallene Kupfersulfürsulfid rasch abfiltrirt, ohne Pause mit wasserstoffsulfidhaltigem Wasser gewaschen und rasch im Filter getrocknet. Dann reibt man den Niederschlag vom Filter in einen gewogenen Porcellantiegel, verbrennt das Filter, legt die Filterasche mit etwas Schwefelpulver gemengt hinzu und glühet stark, während durch den durchbohrten Deckel mittelst eines hindurchführenden Porcellanröhrchens trocknes Wasserstoffgas in den Tiegel tritt, welches das Kupfersulfürsulfid in Kupfersulfür verwandelt ( $\text{Cu}_4\text{S}_3 + \text{H}_2 = 2\text{CuS} + \text{H}_2\text{S}$ ). Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Kupfersulfürs,  $\text{CuS}$ , von dem 100 Th. = 79.79 Th. Kupfer entsprechen (Berzelius, Brunner). — Oder: Man mischt die von Salpetersäure und freiem Chlor ganz freie, nicht zu saure Lösung einer gewogenen Menge der Kupferverbindung mit überschüssiger schwefliger Säure und fügt Kaliumsulfocyanatlösung in geringem Ueberschuss hinzu, wodurch alles Kupfer als weisses Kupfersulfocyanat (Kupferrhodanür) gefällt wird ( $2\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{SK.Cy} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{Cu.Cy}_2 + 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Dies durch Decantiren mit Wasser gewaschene Kupferrhodanür kann auf einem gewogenen Filter gesammelt, nach sorgfältigem Waschen mit Wasser bei etwas über  $110^\circ$  getrocknet und dann mit Filter gewogen werden; Gewicht des Filters mit Inhalt — Gewicht des Filters = Gewicht des Kupferrhodanürs,  $\text{S}_2\text{Cu.Cy}_2$ , von dem 100 Th. = 52.14 Th. Kupfer entsprechen. Genauer ist es aber, das ausgewaschene und getrocknete Rhodanür sammt Filterasche mit Schwefelpulver gemengt im Wasserstoffgasstrome in einem Porcellantiegel wie oben angegeben ist zu glühen, bis dieser an Gewicht nicht mehr abnimmt, und aus dem zurückbleibenden Kupfersulfür,  $\text{CuS}$ , die Menge des Kupfers zu berechnen (Rivot).

Als metallisches Kupfer ist das Kupfer in allen Lösungen zu bestimmen, welche ausserdem nicht auch andere durch Zink, Eisen, Cadmium, oder durch den galvanischen Strom fällbare Metalle enthalten. Die von Salpetersäure freie Lösung einer gewogenen Menge der Kupferverbindung wird in einem gewogenen Becherglase mit Wasser verdünnt, dazu ein Stückchen reines, in Salzsäure vollständig lösliches Zink, oder nach Classen ein Stückchen leicht rein zu habendes Cadmium und soviel Salzsäure zugefügt, dass nach gelindem Erwärmen mässige Wasserstoffentwicklung eintritt. Nach 2 bis 3 Stunden wird alles Kupfer aus der Lösung durch Wasserstoff reducirt sein. Man fügt noch etwas Salzsäure zu, damit sicher alles Zink resp. Cadmium gelöst wird, und wenn Wasserstoffentwicklung nicht mehr eintritt, so wäscht man das reducirte Kupfer wiederholt mit siedendem Wasser durch Decantiren aus, spült es mit starkem Weingeist nach, trocknet Glas mit Inhalt bei  $100^\circ$  und wägt: Gewicht des Glases mit Inhalt — Gewicht des Glases = Gewicht des reducirten Kupfers (Paff, Fresenius). In einer Platinschale geht diese Reduction

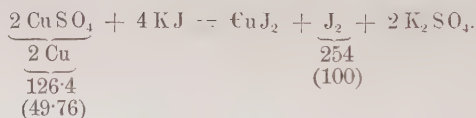


des Kupfers rascher als im Becherglase vor sich, weil dann der bei der Berührung von Zink, resp. Cadmium mit Platin erzeugte galvanische Strom reducirend wirkt.

Die vorstehende Kupferreduction für quantitative Bestimmung ist jetzt fast ganz verdrängt worden durch die von Gibbs vorgeschlagene, von Luckow, Lecoq de Boisbaudran u. A. weiter entwickelte Reduction durch den galvanischen Strom. Sie hat den Vortheil vor jener, dass nach ihr reines Kupfer auch aus Lösungen ausgeschieden wird, welche andere Metalle, wie Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Eisen, Magnesium, Erdalkalimetalle enthalten, weil diese aus saurer Lösung nicht reducirt werden, auch wenn sie Mangan und Blei enthalten, weil diese als Superoxyde an der positiven Elektrode ausgeschieden werden. Diese einfach auszuführende und sichere elektrolytische Bestimmung des Kupfers ist jetzt fast in allen Hüttenlaboratorien gebräuchlich, in denen täglich eine grosse Zahl Kupferbestimmungen der Erze zu machen sind.

Die maassanalytische Bestimmung des Kupfers lässt sich nach mehreren Methoden ausführen, von denen zwei hervorzuheben sind:

Methode von Haën: Gründet sich darauf, dass beim Mischen einer Kupferoxydsalzlösung mit überschüssigem Kaliumjodid sich Kupferjodür ausscheidet, und in der überschüssigen Kaliumjodidlösung sich das freiwerdende Jod löst, dessen Menge mittelst einer titrirten Natriumbiosulfatlösung bestimmt werden kann:



Die neutrale oder schwach saure Lösung einer gewogenen Menge der Kupferverbindung, welche keine freie Salpetersäure oder Salzsäure enthalten darf, wird in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen gebracht, so dass im Liter etwa 10 bis 20 g Kupferoxyd gelöst sind. Dann mischt man in einer Schüttelflasche 10 cbcm wässrige 10procentige Kaliumjodidlösung mit 10 cbcm der Kupferlösung, lässt 10 Minuten stehen und bestimmt dann gleich die Menge des frei gewordenen gelösten Jods unter Zusatz von etwas Stärkmehlelester mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumbiosulfatlösung (I. 217): 100 Th. Jod = 49.76 Th. Kupfer.

Methode von Parkes: Gründet sich auf die Bildung von farblosem Kaliumkupfercyanür beim Mischen einer blauen ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösung mit Kaliumcyanid, während ein Theil des Cyans das freie Ammoniak in Ammoniumcyanid, -formiat, Harnstoff und oxalsäuren Harnstoff verwandelt; die Umsetzung ist beendet, sobald die blaue Lösung bleibend farblos ist. Da aber Menge und Concentration der Ammoniaklösung das Resultat der Bestimmung beeinflussen, so wird die Kupfersalzlösung statt mit Ammoniak mit Ammoniumcarbonatlösung (1:10) in geringem Ueberschuss versetzt, inzwischen eine wässrige Kaliumcyanidlösung dargestellt und deren Wirkungswerth festgestellt. Man lässt sie aus einer Bürette zu einer auf 60° erwärmten blauen ammoniakalischen Kupfersalzlösung von bekanntem Kupfergehalt hinzutropfen, der etwa 2 Tropfen Kaliumferrocyanürlösung (1:20) zugesetzt sind, die Farbe nimmt mehr und mehr ab. Sobald das Kupferammoniak zersetzt ist färbt sich die Mischung durch das Auftreten von Kupferferrocyanür roth, mit dem Zusatz eines letzten Tropfens Kaliumcyanidlösung verschwindet aber diese Färbung wieder, die Flüssigkeit bleibt farblos, die Reaction ist beendet. Die bis dahin verbrauchte Menge Kaliumcyanidlösung entspricht der gelöst gewesenen Menge Kupfer: die so titrirte Lösung ist dann für die zu untersuchende Kupferlösung zu verwenden (Fleck). Sehr gute Resultate gewinnt man bei dieser Prüfung,



wenn man aus der zu untersuchenden Kupferlösung das Kupfer erst durch ein in Berührung mit Platin befindliches Stückchen Zink galvanisch niederschlägt und seine Lösung in einer bestimmten Menge Salpetersäure zur Bestimmung verwendet (Steinbeck).

Zu prüfen ist das Kupfer des Handels auf mehrere Metalle, welche bei seiner Gewinnung ihm beigemengt geblieben, oder ihm zu gewissen Zwecken zugesetzt sein können. Man erwärmt es mit Königswasser, dampft die Lösung in einer Porcellanschale zur Trockne ein, übergiesst den Rückstand mit warmem Wasser: Ein unlöslicher weisser Rückstand kann Silberchlorid und Wismuthoxychlorid sein, ist zu prüfen auf Silber: Dann löst er sich leicht in Ammoniaklösung, auf Wismuth: Dann löst er sich in Salpetersäure und überschüssiges Ammoniak fällt aus der Lösung weisses Wismuthhydroxyd. Die erhaltene filtrirte Kupferlösung aber ist zu prüfen auf Zinn und Antimon: Bei ihrer Anwesenheit entzieht gelbe Natriumsulfidlösung dem, aus der mit Salzsäure angesäuerten Kupferlösung durch Wasserstoffsulfid gefällten Kupfersulfidsulfid gleichzeitig gefälltes Zinnsulfid resp. Antimonsulfid, überschüssige Salzsäure fällt aus dem filtrirten Auszuge die Sulfide wieder aus; auf Blei und Wismuth: Wird die Lösung des in angegebener Weise dargestellten Kupfersulfids in Salpetersäure ziemlich weit eingedampft und mit Wasser verdünnt, so wird bei Gegenwart von Blei beim Mischen mit etwas Schwefelsäure und <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Vol. Weingeist weisses Bleisulfat ausscheiden, hinterher die filtrirte Mischung bei Gegenwart von Wismuth mit überschüssigem Ammoniak weisses Wismuthhydroxyd geben: auf Eisen und Zink: Die vom Kupfersulfidsulfid abfiltrirte Lösung giebt bei ihrer Anwesenheit mit Ammoniak neutralisirt auf Zusatz von Ammoniumhydrosulfid schwarzes Eisensulfür resp. weisses Zinksulfid; auch würde aus der Lösung des Kupfers in Salpetersäure überschüssiges Ammoniak braunes Eisenhydroxyd ausscheiden, überschüssiges Kaliumhydroxyd grüngelbes Kupferhydroxyd, und die von letzterem abfiltrirte alkalische Lösung beim Uebersättigen mit Wasserstoffsulfid weisses Zinksulfid.

Anwendung findet das Kupfer zur Darstellung einiger chemischer Präparate, seiner Festigkeit, Dehnbarkeit, Geschmeidigkeit, hohen Schmelztemperatur und Beständigkeit wegen zur Darstellung von Draht, Blech, Rohren, Walzen, Kesseln, Blasen, Pfannen, welche mannigfache Verwendung finden, es wird zur Darstellung chemischer und physikalischer Apparate, zur Anfertigung von Münzen und den verschiedensten Legirungen gebraucht. Wenig eignet es sich zur Anfertigung von Gusswaaren, weil es beim Giessen in der Form leicht steigt und blasig wird, was allerdings ein kleiner Zinkzusatz verhindert.

Verbindungen des Kupfers. Das Vereinigungsbestreben des Kupfers in Berührung mit nichtmetallischen Elementen ist bei gewöhnlicher Temperatur meistens sehr gering, nimmt aber bei erhöhter Temperatur, namentlich bei gleichzeitiger feiner Vertheilung des Kupfers, zu und äussert sich dann oft so energisch, dass Erwärmung und Feuererscheinung eintritt. In den meisten Fällen entstehen durch directe Vereinigung in erhöhter Temperatur Verbindungen mit dem niedrigsten Gehalt an nichtmetallischen Elementen. Während compactes Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Sauerstoff gar nicht vereinigt nimmt es

ihn beim Glühen unter Bildung einer schwarzen Rinde auf, welche aussen aus Kupferoxyd, innen aus Kupferoxydul besteht und beim Erkalten, besonders bei raschem Abkühlen in Wasser, in Schuppen als Kupferhammerschlag abspringt. Fein vertheiltes Kupfer verbrennt dagegen noch unter Glühhitze in Sauerstoff zu Oxyd, durch Wasserstoff unter Glühhitze reducirtes wird an der Luft ganz zu Oxydul, während durch Wasserstoff bei Glühhitze reducirtes luftbeständig ist (Berzelius). Kupferfeile, -blättchen und -pulver verbrennen in Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen zu Chlorür und Chlorid, in Bromdampf erst beim Glühen unter lebhafter Feuererscheinung zu Bromür (Löwig, Berthemot); sie geben mit Jod zusammen erhitzt Jodür, mit Selen unter gleichen Verhältnissen Kupferselenür (Berzelius). Fein vertheiltes Kupfer und Schwefelpulver vereinigen sich beim Zusammenreiben unter einer bis zum Rothglühen steigenden Wärmeentwicklung, ebenso vereinigt sich erhitztes Kupferblech in Schwefeldampf mit diesem unter Verbrennung, in beiden Fällen entsteht Kupfersulfür; beim Rothglühen von Kupferfeile mit Phosphor in einer Retorte entsteht Kupferphosphid,  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  (Märggraf), andere Phosphide bilden sich beim Ueberleiten von Phosphordampf über schwach rothglühendes Kupfer, oder beim Eintragen von Phosphor in schmelzendes Kupfer. Beim Erhitzen von gleichen Theilen Kupferfeile und Arsen entsteht ohne Feuererscheinung ein nach dem Erkalten weissgraues, sprödes und feinkörniges Kupferarsenid (Weisskupfer),  $\text{Cu}_2\text{As}_2$  (Gehlen). Mit Stickstoff vereinigt sich das Kupfer auch bei Glühhitze nicht, glühendes Kupfer zerlegt aber darüber geleitetes Ammoniakgas, nimmt dessen Stickstoff vorübergehend auf und wird dabei porös, schiefrig.

Bei Luftabschluss ist reines Kupfer, selbst beim Erhitzen, in Salzsäure unlöslich, bei Luftzutritt aber giebt es etwas Chlorür, beim Glühen in Wasserstoffchloridgas mehr. Dagegen löst es sich in concentrirter Jodwasserstoffsäure als Jodür, in concentrirter heisser Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas als Sulfat. Am leichtesten löst es sich unter Entwicklung von Stickoxydgas in Salpetersäure als Nitrat.

Von besonderem Interesse sind die verschiedenen Legirungen, welche das Kupfer mit mehreren anderen Metallen bildet, die wegen ihrer vorzüglichen Eigenschaften in der Technik ausgebreitete Verwendung finden. Von diesen sind die wichtigsten:

1) Bronze. Ist eine Legirung des Kupfers mit Zinn, der meistens etwas Zink zugesetzt ist. Alle kupferreichen, zinnarmen Legirungen heissen Bronzen, alle kupferärmeren, zinnreichen Weissmetall, gleichviel ob mit

oder ohne Zusatz anderer Metalle. Durch den Zusatz von Zinn, oder Zinn und Zink, auch von Aluminium (S. 276), wird das Kupfer in der Hitze leichtflüssiger und daher zum Guss brauchbarer, dichter und deshalb politurfähiger, ausserdem härter, spröder, klingender, wenn auch weniger dehnbar. Solche Legierungen, welche durch Zusammenschmelzen der Metalle gewonnen werden und ausschliesslich zum Guss verwendet werden, sind Glockenmetall, durchschnittlich 78 Cu : 22 Sn, das Klang mit Festigkeit und Härte verbindet; Kanonenmetall, durchschnittlich 90 Cu : 9 Sn, das hart, zähe, elastisch ist, durch die beim Entzünden des Schiesspulvers auftretenden Zersetzungsproducte kaum angegriffen wird; Stahlbronze von Uchatius zu Geschützröhren verwendet, 92 Cu : 8 Sn, zeichnet sich durch gleichmässige Beschaffenheit nach dem Guss aus; Kunstbronze zu Bildsäulen, Büsten, Verzierungen, ist zähe, fest, beim Schmelzen sehr dünnflüssig, füllt daher die Gusstormen vollständig aus und giebt einen scharfen Guss; nach Elster ist eine Normal-Kupferbronze eine Legirung von 81.6 Cu : 6.6 Sn : 3.3 Pb : 3.3 Zn, man schätzt an ihr die Eigenschaft sich bald mit einer grünen Oxydschicht (Patina antiqua) zu überziehen. Phosphorbronze, 90 Cu : 9 Sn : 0.5 bis 0.75 P, ist von Klünzel in Blasewitz 1871 erfunden, wird in neuerer Zeit als Geschützmetall, Glockengut, Kunstbronze, Achsenlager, zu Gewehrverschlüssen und Patronenhülsen gebraucht, zeichnet sich durch goldgelbe Farbe, Härte, Elasticität, Festigkeit und Dünnflüssigkeit beim Schmelzen vor anderen Bronzen aus.

2) Messing. Eine Legirung von Kupfer mit Zink. Sie ist zwar nicht so lange bekannt wie Bronze, aber es bezieht sich auf sie doch wohl Aristoteles Angabe (333 v. Chr.), dass die Mossinöcier am schwarzen Meere ein glänzendes, goldgelbes Kupfer (Mössing?) durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit einer Erde (Galmei?) erhielten (S. 331). Sicher war zu Augustus Zeit (31. v. Chr. bis 14 n. Chr.) *zadmeta*, Galmei, und dessen Eigenschaft Kupfer in goldähnliches Kupfer, aurichalcum, umzuwandeln bekannt. Man stellt das Messing fabrikmässig durch Zusammenschmelzen beider Metalle in Tiegeeln unter einer starken Kohlendecke dar, häufig auch noch nach dem alten Verfahren, indem man Galmei, Kohle und Schwarzkupfer in Tiegeeln erhitzt, von denen gewöhnlich 9 in einem Ofen stehen. Galmei und Kohle wirken schon bei mässiger Hitze auf einander ein, es entstehen Zinkdämpfe (S. 334), die das bei der Temperatur noch nicht schmelzende Kupfer durchdringen und in Messing verwandeln, welches schmilzt. Da man aber mittelst Galmeis dem Kupfer nicht mehr als 27 bis 28 Proc. Zink zuführen kann, so muss man schliesslich aus allen Tiegeeln das Rohmessing (arco) in einen Giesser zusammen-giessen, das fehlende Zink unter Umrühren mit einem Eisenstab (Kaliol) zusetzen und es erst dann in die Sandform (mundal) ausgiessen.

Das gewöhnliche gelbe Messing, Gelbguss, ist durchschnittlich 2 Cu : 1 Zn, bei mehr Kupfer ist seine Farbe röthlich, es heisst dann Rothguss, Tomback, 80 bis 90 Cu : 18 bis 8 Zn, bei mehr Zink entsteht hellgelber Weissguss. Dem reihet sich eine 1832 von Fr. Muntz dargestellte Legirung, Muntzmetall, an, 50 bis 63 Cu : 50 bis 37 Zn, welches zu Schiffsbeschlägen, Schiffsnägeln und -bolzen verwendet wird. Alle diese Messing-Legierungen sind härter als Kupfer, hämmerbar, lassen sich walzen, prägen, stampfen, zu Draht ziehen, mit Feile und auf der Drehbank bearbeiten, sie zeichnen sich durch schöne Farbe aus, finden deshalb viel Verwendung zur Darstellung von Apparaten und Utensilien.

3) Neusilber (Argentan, Packfong, Weisskupfer), ist eine Legirung von Kupfer, Nickel, Zink oder auch Zinn, gewöhnlich 50 bis 66 Cu : 31 bis 19 Zn : 18.5 bis 13 Ni, ist gelblichweiss, dichtkörnig oder feinzackig, härter, aber ebenso dehnbar wie Messing und sehr politurfähig; galvanisch versilbertes Neusilber mit etwa 2 Proc. seines Gewichts Silber heisst Alfenide, ihm ähnlich sind China-silber, Perusilber, Alpacca, Christofle und tiers-argent (S. 456).

Schweizer Münzen bestehen aus einer Legirung von Kupfer, Nickel, Zink und Silber, deutsche Nickelmünzen aus 75 Cu : 25 Ni.

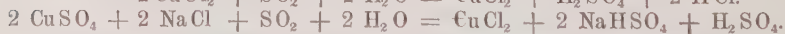
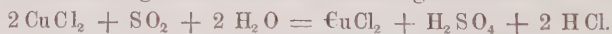
Mit Wasserstoff verbindet sich Kupfer nicht direct, wohl aber entsteht Kupferhydrid (Kupferwasserstoff),  $\text{CuH}_2$ , wenn eine mit unterphosphoriger Säure gemischte wässrige Kupfersulfatlösung auf nicht über  $70^\circ$  erwärmt wird (Wurtz), oder Natriumhyposulfitlösung auf Kupfersulfatlösung einwirkt (Schützenberger). Es scheidet sich als gelbes, lockeres, rothbraun werdendes Pulver aus, das sich beim Erhitzen in seine Elemente zersetzt, beim Erhitzen mit Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung Kupferchlorür giebt (Wurtz).

Mit Chlor ist Kupfer in zwei Verhältnissen zu verbinden:

Kupferchlorür  $\text{CuCl}_2$

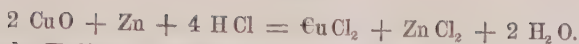
Kupferchlorid  $\text{CuCl}_2$ .

Kupferchlorür (Cuprochlorid),  $\text{CuCl}_2$ . Ist von Boyle beim Erhitzen von Kupfer mit Quecksilberchlorid erhalten ( $2 \text{ Cu} + \text{HgCl}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{Hg}$ ), entsteht neben Kupferchlorid beim Erhitzen von Kupferblech oder Kupferfeile in Chlorgas (Davy), oder von Kupfer mit lufthaltiger Salzsäure, ferner beim Ueberleiten von Wasserstoffchloridgas über glühendes Kupfer (Wöhler), beim Erhitzen des Kupferchlorids ( $2 \text{ CuCl}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{Cl}_2$ ), beim Sieden einer salzsäurehaltigen Kupferchloridlösung mit Kupfer und etwas Platin, Mischen der abfiltrirten Lösung mit luftfreiem Wasser, wobei es als krystallinisches, weisses Pulver niederfällt ( $2 \text{ CuCl}_2 + \text{Cu}_2 = 2 \text{ CuCl}_2$ ), auch beim Glühen eines Gemenges von Kupferoxyd und Ammoniumchlorid. Am einfachsten ist es durch Sättigen einer concentrirten Kupferchloridlösung, oder einer gemischten Lösung von 2 Th. krystallisirtem Kupfersulfat und 1 Th. Kochsalz mit Schwefeldioxyd zu erhalten, es fällt nieder, wird abfiltrirt, mit schwach schweflige Säure haltendem Wasser abgewaschen und rasch getrocknet:



Oder es wird Kupferchlorid durch eine berechnete Menge Zink reducirt. Man trägt ein inniges Gemenge von 14.2 Th. gepulvertem Kupferoxyd und 7 Th. Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umrühren in concentrirte Salzsäure, bis sich Kupferchlorür auszuschcheiden beginnt, fügt dann neue Salzsäure zu, trägt wieder von der Mischung ein, bis sie allmählig verbraucht ist. Dann lässt man die entstandene braungelbe Flüssigkeit einige Augenblicke zum Klären stehen, giesst sie in einen Kolben, der mit ausgekochtem Wasser ganz gefüllt und verkorkt wird. Bald scheidet sich das Chlorür aus; es wird gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Dunkeln getrocknet (Heumann):





Durch Fällung erhaltenes Kupferchlorür ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich im Sonnenlicht schmutzig violett färbt, aus heisser Salzsäure in weissen Tetraedern krystallisirt, schon unter Glühhitze schmilzt, nach starkem Erhitzen zu einer dunkelbraunen Masse erstarrt, deren harzähnliches Aussehen Boyle veranlasste, es *Resina cupri* zu nennen. An der Luft wird es langsam grün und feucht, wird basisches Kupferchlorid (*Atacamit*, s. unten). Es ist in Wasser unlöslich, wird aber bei längerem Sieden mit lufthaltigem Wasser in Kupferoxydul und Kupferchlorid zersetzt, von denen nur letzteres sich löst. In wässriger Ammoniaklösung löst es sich farblos als Kupferchlorür-Ammoniak,  $\text{CuCl}_2, 2 \text{ NH}_3$ , in concentrirter Salzsäure mit grüner Farbe als Kupferchlorür-Wasserstoffchlorid; letztere Lösung scheidet nach Zusatz von wenig Ammoniak Krystalle von Kupferchlorür-Ammoniumchlorid ab,  $3 \text{ CuCl}_2, 4 \text{ NH}_4 \text{ Cl}$  (*Gmelin*).

Die Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure absorbirt rasch und reichlich Kohlenoxydgas (*Leblanc*). Daher wird sie in der Gasanalyse zur Absorption dieses Gases verwendet, das damit eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung bildet, welche nach *Berthelot* wahrscheinlich der Formel  $\text{CO CuCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt ist (*L. 719*).

Kupferchlorid (*Cuprichlorid*),  $\text{CuCl}_2$ , krystallisirt  $\text{CuCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ . Bildet sich beim Erhitzen von Kupferblech in überschüssigem Chlor, bei längerem Einwirken von Chlor auf Chlorür, bei gleichzeitigem Einwirken von Salzsäure und Luft auf Kupfer, beim Lösen von Kupfer in Salpeter-Salzsäure, oder von Kupferoxyd oder -carbonat in Salzsäure. Man löst in einer Mischung von 6 Th. Salzsäure (1.13 spec. Gew.) und 3 Th. Salpetersäure (1.185 spec. Gew.) Kupferbleche, bis sie bei mässigem Erwärmen ungelöst bleiben (etwa 1 Th.), verdampft die Lösung in einer Porcellanschale so weit, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten krystallinisch erstarrt, lässt sie dann erkalten; sie scheidet zusammengehäuften, grüne, rhombische Krystalle aus:



Das Kupferchlorid ist sehr hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, die Lösungen schmecken ekelhaft metallisch und werden beim Verdünnen mit Wasser bläulich; die weingeistige Lösung brennt beim Entzünden mit schöner grüner Flamme. Reduction des Chlorids zu Chlorür s. oben. Beim Erhitzen schmilzt das krystallisirte unter Wasserabgabe, schon bei  $100^\circ$  beginnt es sich in braunes Chlorür zu zersetzen.

Es giebt mehrere basische Kupferchloride oder Kupferoxychloride: Wird wässrige Chloridlösung mit nicht überschüssigem Kaliumhy-

droxyd versetzt, so fällt ein blassgrünes basisches Chlorid nieder,  $\text{Cu}_3\text{Cl}_2\text{O}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $= \text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ; wird sie mit überschüssigem Kaliumhydroxyd gemischt, so scheidet sich ein anderes basisches Chlorid aus,  $\text{Cu}_4\text{Cl}_2\text{O}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $= \text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6, \text{H}_2\text{O}$ , das als Mineral *Atacamit* genannt in grünen, rhombischen, glänzenden Krystallen in Chile und Bolivia vorkommt. Dies letztere basische Chlorid entsteht auch beim Erhitzen einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung nach Zusatz von Kochsalz auf 100°:



Ferner bildet es sich, wenn Kupferblech bei Luftzutritt wiederholt mit Salzsäure oder Ammoniumchloridlösung befeuchtet, oder eine Kupfersulfatlösung mit etwas Chlorkalklösung gekocht wird. Das nach den beiden letzten Methoden fabrikmässig dargestellte Oxychlorid ist ein lockeres hellgrünes Pulver, das als Handelswaare *Braunschweiger Grün* heisst.

Kupferchlorid geht mit Ammoniak Verbindungen ein. Wasserfreies Chlorid absorbiert reichlich trocknes Ammoniakgas, es schwillt zu einer blauen Verbindung an,  $\text{CuCl}_2, 6\text{NH}_3$  (Faraday); heiss gesättigte Chloridlösung wird beim Uebersättigen mit Ammoniakgas dunkelblau und aus der erkaltenden Lösung krystallisiren dunkelblaue Octaëder,  $\text{CuCl}_2, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ; beide Verbindungen geben nicht über 149° erhitzt ein grünes Pulver,  $\text{CuCl}_2, 2\text{NH}_3$ . zersetzen sich in höherer Temperatur in Kupferchlorür, Ammoniumchlorid, Ammoniak und Stickstoff (Kane):



Ferner geht Kupferchlorid mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid Verbindungen ein. Wird die concentrirte wässrige Lösung von 9 Th. Kupferchlorid und 7 Th. Ammoniumchlorid, oder eine mit Ammoniak übersättigte Kupferchloridlösung abgedampft, so krystallisirt beim Abkühlen der Lösungen Ammoniumkupferchlorid in tetragonalen Octaëdern aus,  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , die sich leicht und vollständig in Wasser lösen. Eine solche smaragdgrüne Lösung mit überschüssigem Ammoniumchlorid und freier Salzsäure wurde früher in der Medicin gebraucht als

*Liquor Cupri ammoniato-muriatici* (*Liquor antimiasmaticus Köchlini*). 2 g Kupferoxyd wurden in 20 g officineller Salzsäure gelöst, die Lösung mit 30 g Ammoniumchlorid vermischt und das Ganze auf 150 g mit Wasser verdünnt.

Mit Brom und Fluor ist Kupfer in je zwei Verhältnissen verbunden bekannt, die Verbindungen sind seinem Chlorür und Chlorid entsprechend zusammengesetzt; mit Jod und Cyan kennt man dagegen mit Sicherheit nur je eine, dem Kupferchlorür entsprechend zusammengesetzte Verbindung. Keine dieser Verbindungen finden pharmaceutische Verwendung, hervorzuheben sind von ihnen allenfalls:

Kupferbromür (Cuprobromid),  $\text{CuBr}_2$ , entsteht unter Feuererscheinung neben Kupferbromid, wenn Bromdampf über glühendes Kupfer fortgeleitet wird, auch beim Erhitzen von Kupferbromid unter Bromverlust, ist eine graubraune, auf dem Bruch krystallinische Masse, die sich im Sonnenlicht blau färbt, bei Rothglühhitze schmilzt und bei genügendem Luftzutritt zu Kupferoxyd wird. Aus seiner farblosen ammoniakalischen Lösung krystallisirt eine Verbindung des Bromürs mit Ammoniak (Berthelot, Regnault). — Kupferbromid (Cupribromid),  $\text{CuBr}_2$ , entsteht beim Lösen von Kupferoxyd oder -hydroxyd in Bromwasserstoffsäure, auch beim Digeriren von Kupferfeile

mit überschüssigem Bromwasser. Aus einer solchen im Vacuum neben Schwefelsäure verdunstenden Lösung scheidet es sich in glänzenden, sehr hygroskopischen, jodähnlichen Krystallen ab, welche beim Erhitzen in Bromür und Brom zerfallen, sich leicht in Wasser lösen. Ihre braune Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser smaragdgrün wird, scheidet genügend concentrirt mit Ammoniak übersättigt auf Zusatz von Weingeist dunkelgrüne Krystalle von Kupferbromid-Ammoniak ab,  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ . Wasserfreies Bromid nimmt reichlich Ammoniakgas auf und wird ein voluminöses blaues Pulver,  $\text{CuBr}_2 \cdot 5\text{NH}_3$  (Berthelot, Rammelsberg).

Kupferjodür (Cuprojodid).  $\text{CuJ}_2$ , wird in den chilenischen Salpeterrefinerien aus den jodidhaltigen Salpetermutterlaugen für Jodgewinnung dargestellt (S. 116), entweder durch Zusatz von Kupfersulfat und Eisenoxydsulfat (I. 237), oder von Kaliumhydrosulfat und Kupfersulfat gefällt ( $2\text{KJ} + \text{KHSO}_3 + 2\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CuJ}_2 + 3\text{KHSO}_4$ ); es wird auch zur Nachweisung des Kupfers bei analytischen Untersuchungen ausgeschieden, wobei Jod gelöst bleibt (S. 558). Es entsteht ferner beim Erhitzen von feinem Kupferpulver in Joddampf, beim Lösen von Kupfer oder Kupfersulfat in concentrirter Jodwasserstoffsäure, aus ersterer Lösung fällt es krystallinisch nieder, sobald sie sich an der Luft durch frei werdendes Jod bräunt. Weisses bis schmutzig weisses, am Licht sich wenig veränderndes Pulver, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten zu einer braunen Masse, giebt mit Braunstein gemischt beim Erhitzen Jod (I. 237); es ist in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslich, nimmt reichlich Ammoniakgas auf und wird zu Kupferjodür-Ammoniak,  $\text{CuJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , das Kaliumjodid auch aus einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung fällt (Duflos, Soubeiran, Regnault).

Kupfercyanür (Cuprocyanid),  $\text{CuCy}_2$ . Das aus Kupferoxydsalzlösungen durch Kaliumcyanid gefällte werdende gelbgrüne Kupfercyanid wird alsbald unter Cyanverlust in Kupfercyanür verwandelt (S. 555); es entsteht sogleich als weisser Niederschlag, wenn eine mit etwas schwefeliger Säure vermischte Kupfersulfatlösung mit Blausäure oder nicht überschüssigem Kaliumcyanid versetzt wird ( $2\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCy} = \text{CuCy}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ), auch wenn Blausäure mit Kalilauge gemischt auf Kupfersulfatlösung einwirkt und hinterher die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird (Lassaigne). Weisses, glänzendes, farbenschilderndes, aus mikroskopisch kleinen monoklinen Krystallen bestehendes Pulver, schmilzt bei schwachem Glühen, zersetzt sich erst bei Hellrothglühhitze, ist in Wasser schwer, in Salzsäure, Ammoniak, auch in Alkalicyanidlösung leicht löslich. Mit Alkalicyanid und Ammoniumcyanid bildet es leicht lösliche Doppelsalze, oft sogar mehrere, wie z. B. mit Kaliumcyanid  $\text{K}_2\text{CuCy}_3$ , ferner  $\text{K}_2\text{CuCy}_4$  und  $\text{K}_6\text{CuCy}_6$ ; aus den Lösungen dieser Doppelcyanide fallen Säuren Kupfercyanür. — Kupfersulfocyanat (Kupferrhodanür),  $\text{Cu}(\text{SCy})_2 = \text{S}_2\text{Cu.Cy}_2$ ; in Kupfersulfatlösungen erzeugt Kaliumsulfocyanat einen schwarzen Niederschlag von Kupferrhodanid,  $\text{Cu}(\text{SCy})_2$ , der sich allmählig in Kupferrhodanür verwandelt; letzteres entsteht aber sogleich, wenn Reductionsmittel, wie z. B. schweflige Säure gleichzeitig hinzugefügt werden (S. 557). Es ist ein weisses, körniges, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, das erst über  $110^\circ$  wasserfrei wird, zur Bestimmung des Kupfers häufig dargestellt wird.

**Kupfer und Sauerstoff.** Man kennt vier Oxyde und zwei Hydroxyde des Kupfers:

|                       |                  |                                      |                  |
|-----------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|
| $\text{Cu}_2\text{O}$ | Kupfersuboxyd    |                                      |                  |
| $\text{CuO}$          | Kupferoxydul     | $\text{Cu}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ | Kupferhydroxydul |
| $\text{CuO}$          | Kupferoxyd       | $\text{Cu}(\text{OH})_2$             | Kupferhydroxyd.  |
| $\text{CuO}_2$        | Kupfersuperoxyd. |                                      |                  |

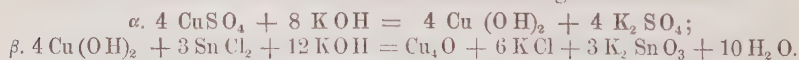
Eine Kupfersäure soll in einigen sehr wenig beständigen Salzen existiren, ist aber bisher ebenso wenig wie ein zu ihr gehöriges Anhydrid isolirt worden. Die beiden mittleren Oxyde sind lange bekannt; gemengt bilden sie den Kupferhammerschlag, von dem schon Dioscorides wusste, dass er leicht zu zerreiben sei und beim Reiben roth werde. Er unterschied *ανθος χαλκοῦ*, Kupferblüthe, welche beim Aufgiessen von Wasser auf schmelzendes Kupfer durch plötzliche Verdichtung und Zusammenziehung gleichsam ausgespien werde und ausblühe, von *λεπιδες χαλκοῦ*, Kupferschuppen, welche beim Hämmern des glühenden Kupfers in den Kupferschmieden von Cypren abfielen. Im 8. Jahrh. sah Geber die Veränderung des Kupfers beim Glühen als Folge einer Verbrennung seiner schwefligen Theile an, später erklärte man sie als eine Calcination, bei der das Metall Phlogiston abgebe, endlich für eine Oxydation, bei der es Sauerstoff aufnehme, Proust aber wies 1799 nach, dass es ausser einem schwarzen Kupferoxyd ein sauerstoffärmeres rothes, das später Oxydul genannte, gebe.

Von allen Sauerstoffverbindungen des Kupfers ist nur das Oxyd in der Pharm. germ. aufgenommen, das Oxydul tritt häufig bei analytischen Untersuchungen auf.

Kupfersuboxyd (Kupfertetrantoxyd, Kupferquadrantoxyd),  

$$\text{Cu}_4\text{O} = \begin{array}{c} \text{Cu}-\text{Cu} \\ | \quad | \\ \text{Cu}-\text{Cu} \end{array} > \text{O}.$$
 Wird Kupfersulfat zu einer kalten ver-

dünnten alkalischen Zinnchlorürlösung gesetzt, so fällt zunächst Kupferhydroxyd nieder, durch die reducirende Wirkung des Zinnchlorürs aber wird es bald in gelbes Hydroxydul, dann beim Schütteln der Mischung in olivengrünes Suboxyd verwandelt, während Kaliumchlorid und Kaliumstannat gelöst bleiben:



Durch zu lange Einwirkung der alkalischen Zinnchlorürlösung würde es schliesslich zu Metall reducirt werden. Es bleibt nur bei Luftabschluss unter Wasser unverändert und giebt mit Säuren Salze unter Hinterlassung von Metall (H. Rose):



Kupferoxydul (Cuproxyd),  $\text{CuO}$ , kommt als Mineral Rothkupfererz (Cuprit) genannt am Ural, in Cornwall, Chessy bei Lyon und Rheinbreitenbach vor, erscheint in Octäedern und anderen tesseralen Formen krystallisirt, ausserdem derb, eingesprengt, als Ueberzug, seltener erdig; es ist cochenillebis hellroth, auch ins Bleigraue ziehend, hat Diamant- bis halb-



metallischen Glanz, 5·7 bis 6 spec. Gew., ist spröde, giebt einen bräunlichrothen Strich.

Wie schon erwähnt ist Kupferoxydul im Kupferhammer-schlag, welcher von an der Luft geglühtem Kupfer in schwarzen Rinden abspringt, die aussen Oxyd, innen Oxydul sind; es entsteht, wenn dicker Kupferdraht in einer Muffel erst  $\frac{1}{2}$  Stunde weissglühend, dann einige Stunden dunkelrothglühend erhalten wird, wobei es sich auf der Oberfläche des Drahts ansetzt (Marchand), wenn fein vertheiltes Kupfer kaum bis zur Rothgluth an der Luft erhitzt wird, oder ein aus Kupferoxyd durch Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur reducirtes Kupfer an der Luft liegt (Berzelius); es bildet sich auch beim Glühen von mit fein vertheiltem Kupfer gemengtem Kupferoxyd ( $\text{CuO} + \text{Cu} = \text{CuO}$ ), beim Glühen von entwässertem Kupfersulfat mit Kupfer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ( $\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_3 = 2\text{CuO} + \text{SO}_2$ ) (Ullgren), sowie beim Glühen des Kupfersulfats mit Natriumcarbonat und Kupfer unter Bildung von Natriumsulfat und Entwicklung von Kohlendioxyd ( $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cu} = \text{CuO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ ) (Malaguti).

Um es zu gewinnen schmilzt man bei mässiger Hitze 5 Th. Kupferchlorür mit 3 Th. wasserfreiem Natriumcarbonat zusammen ( $\text{CuCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$ ), entzieht der erkalteten Schmelze das gebildete Kochsalz und das überschüssige Natriumcarbonat mit Wasser, sammelt das ungelöst bleibende Oxydul und trocknet es nach dem Auswaschen mit Wasser (Liebig und Wöhler). In fein vertheiltem Zustande erhält man es beim Schütteln von Kupferhydroxyd mit einer mit etwas Kaliumhydroxyd versetzten Zuckerlösung, oder beim Sieden einer mit Zucker und überschüssigem Alkalihydroxyd vermischten Kupfersulfatlösung (Mitscherlich), wobei der Zucker das angewandte, resp. erst gebildete Kupferhydroxyd reducirt und sich auf Kosten eines Theils seines Sauerstoffs oxydirt. In gleicher Weise entsteht es bei einstündigem Erhitzen einer Lösung von 1 Th. Kupfersulfat, 1·5 Th. Kaliumnatriumtartrat und 2 Th. Rohrzucker in 12 Th. Wasser nach Zusatz von 1·5 Th. Natriumhydroxyd (Böttger); hierbei wird die anfangs blaue Lösung farblos, alles Kupfer scheidet sich als Oxydul aus, das gesammelt, erst mit Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und endlich getrocknet wird.

Kupferoxydul ist ein röthes Pulver, um so lebhafter carmin-roth je reiner und feiner es ist, schmilzt bei starker Rothgluth, nimmt dabei leicht Sauerstoff auf, ist in Wasser unlöslich, zerfällt beim Einwirken verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, sowie von Phosphorsäure, Essigsäure in Metall und Oxyd,

welches letztere mit den Säuren Salze bildet, löst sich aber in Salzsäure als Chlorür, in Ammoniaklösung zu einer farblosen Lösung von Kupferoxydulammoniak, welche kräftig reducirend wirkt und sich bei Luftzutritt unter Bildung von Kupferoxydammoniak bläuet. Wasserstoff, Kohle, Kalium reduciren das Oxydul leicht zu Metall.

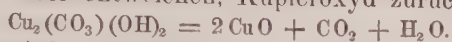
Es dient das Kupferoxydul als Kupferhammerschlag zur Darstellung rother Gläser, welche durch Zusammenschmelzen desselben mit Kieselerde entstehen, ferner als feines Pulver zur Darstellung einer Lösung desselben in Kaliumcyanidlösung, welche zur galvanischen Verkupferung sehr geeignet ist.

Kupferhydroxydul,  $\text{Cu}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ , oder  $4\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich beim Sieden einer mit Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat versetzten Kupferoxydulsalzlösung als orangegelbes Pulver aus (Fremy), bildet sich auch beim Sieden von feuchtem Kupferhydroxyd mit einer Lösung von Milchsücker und etwas Natriumcarbonat, aber es ist nicht constant zusammengesetzt, scheidet sich oft gleich als Oxydul aus und kann selbst beim Aufbewahren unter Wasser in dieses übergehen. Mach Millon und Commaillie soll es stets oxydhaltig sein.

Kupferoxyd (Cuprioxyd),  $\text{CuO}$ , als Mineral Schwarzkupfererz (Tenorit) genannt, ist von Semmola auf vesuvischer Lava gefunden, kommt auch am Oberen See in Nordamerika vor, ist dunkelstahlgrau bis schwarz, bildet dünne metallglänzende Blättchen, oder erscheint als Kupferschwärze (Melakonit) feinschuppig und erdig, hat 5.952 spec. Gew., ist in der Löthrohrflamme unschmelzbar, verhält sich sonst wie Rothkupfererz. Es ist ein Bestandtheil des Kupferhammerschlags (S. 567), wurde durch Glühen von Kupferblech unter Luftzutritt schon im Mittelalter für Glasmalereien bereitet, bildet sich beim Glühen von Kupferhydroxyd unter Entwicklung von Wasserdampf, beim Erhitzen mehrerer Kupfersalze von in der Hitze unzersetzt oder zersetzt flüchtigen Säuren, z. B. von basischem Carbonat, von Nitrat, auch von Sulfat, welches schon Angelus Sala 1608 zur Gewinnung von Kupferoxyd zu glühen empfahl. Auch Kupferchlorür wird in Kupferoxyd verwandelt, wenn es mit Kaliumchlorat geschmolzen, oder in hoher Temperatur mit Sauerstoff oder Wasserdampf behandelt wird. Die Pharm. germ. hat

Kupferoxyd, *Cuprum oxydatum*, aufgenommen. Zu pharmaceutischer Verwendung stellt man es am besten durch Erhitzen von basischem Kupfercarbonat oder von Kupfernitrat dar. Ersteres wird in einen hessischen Tiegel fest eingedrückt, der Tiegel bedeckt, allmählig im Kohlenfeuer erhitzt und schliess-

lich etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde schwach rothglühend erhalten, wobei Kohlendioxyd und Wasser entweichen, Kupferoxyd zurückbleibt:



Oder es wird eine kleine Quantität trocknes Kupfernitrat in einen schwach rothglühenden hessischen Tiegel geschüttet, nach beendetem Aufschäumen des Salzes eine neue Portion desselben eingetragen und nachdem Alles eingetragen ist, eine Entwicklung von rothgelbem Gas nicht mehr erfolgt, der Tiegel noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde schwach rothglühend erhalten, wobei Stickstoffdioxyd und Sauerstoff entweichen, Kupferoxyd hinterbleibt:



Statt des Kupfernitrats kann auch basisches Nitrat verwendet werden, welches durch Einwirkung von Luft auf eine Mischung von 1 Th. Kupferfeile in 2 Th. concentrirter syrupdicker Nitratlösung entsteht und beim Verdampfen zur Trockne hinterbleibt (Ficinus). Das in der einen oder der andern Weise erhaltene Kupferoxyd muss noch warm aus dem Tiegel genommen in ein gut zu verschliessendes Glas gebracht werden, weil es erkaltet Wasser aus der Luft aufnehmen könnte. Bei seiner Darstellung ist auch zu starkes Glühen zu vermeiden, weil es dabei dicht wird, zusammensintert, unter Sauerstoffverlust in Kupferoxyduloxyd,  $\text{Cu}_5\text{O}_3$ ,  $= 2\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}$ , oder ganz in Kupferoxydul übergeht und schmilzt.

Kupferoxyd ist ein zartes, amorphes, schwarzes bis schwarzgraues, geruch- und geschmackloses Pulver von 6·3 bis 6·4 spec. Gew., das durch Erhitzen von Kupferhydroxyd oder -carbonat erhalten hygroskopisch und lockerer ist, als ein durch Glühen von Nitrat und Sulfat erhaltenes. Sein Verhalten beim Glühen s. oben; bei der Schmelztemperatur des Kupfers schmilzt es, in der Hitze eines Porcellanofens ist es sogar etwas flüchtig, beim Erkalten erstarrt es zu einer metallglänzenden, röthlichschwarzen Masse. Wird das amorphe Oxyd mit dem Fünffachen seines Gewichts Kaliumhydroxyd bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so geht es theilweis in metallglänzende Tetraëder über, von denen das amorph gebliebene sich mit Wasser abschlämmen lässt (Becquerel).

Kupferoxyd giebt an mehrere organische Verbindungen, wie Essigsäure, Terpentinöl bei erhöhter Temperatur Sauerstoff ab und wird zu Oxydul reducirt; leicht wird es bei höherer Temperatur durch Wasserstoff unter Bildung von Wasser, durch Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlendioxyd, durch Kohlenwasserstoffe, Leuchtgas unter Bildung von Wasser und Kohlendioxyd zu Metall reducirt, worauf seine Anwendung in der Ele-

mentaranalyse organischer Substanzen beruht (I. 709). Wird es mit überschüssigem Schwefel gemengt geglüht, so entstehen fast nur Kupfersulfür und Schwefeldioxydgas ( $2 \text{CuO} + \text{S}_2 = \text{CuS} + \text{SO}_2$ ), ist dagegen Oxyd im Ueberschuss, so entstehen Kupferoxydul und Kupfersulfat ( $7 \text{CuO} + \text{S} = 3 \text{CuO} + \text{CuSO}_4$ ) (M. Jordan), wird es aber mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom erhitzt, so entsteht nur Kupfersulfür (H. Rose). Beim Uebergiessen und Erwärmen mit Ammoniumsulfidlösung geht es zum Theil in Kupfersulfür über, während Ammoniak und Wasser entstehen, frei werdender Schwefel sich in der Ammoniumsulfidlösung ein Polysulfid bildend löst ( $2 \text{CuO} + 2(\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{CuS} + 4 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ ), zugleich aber entsteht auch Kupfersulfid ( $\text{CuO} + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{CuS} + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) (Heumann); wird es dagegen mit Ammoniumpolysulfidlösung übergossen, so geht es in Kupfersupersulfidammonium,  $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$ , erst später bei Luftzutritt in Kupfersulfid über (Priwoznik).

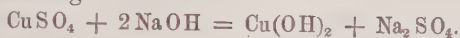
Leicht löst sich Kupferoxyd in Mineralsäuren als Salz, die grüne oder blaugrüne Lösung scheidet auf Zusatz von wenig Ammoniak basische Kupfersalze aus, die sich im Ueberschuss von Ammoniak mit lasurblauer Farbe lösen. Für sich ist es in Ammoniaklösung kaum löslich, etwas nach Zusatz von Ammoniumchlorid, in Alkalihydroxydlösung löst es sich nicht, wohl aber bei Gegenwart von Chromoxyd (Proudhomme). Fette und fette Oele geben mit Kupferoxyd gefärbte Verbindungen.

Zu erkennen ist das Kupferoxyd an seinen physikalischen Eigenschaften, für sich oder in Lösung wie alle Kupferverbindungen (S. 554); zu prüfen ist es: Auf basisches Nitrat: Bei seiner Gegenwart würde das Oxyd beim Erhitzen, oder beim Uebergiessen und Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure rothgelbes Stickstoffdioxydgas entwickeln, auch beim Uebergiessen mit siedendem Wasser einen Anzug geben, der sich mit überschüssigem Ammoniak vermischte blau färbte; auf Carbonat: Dies würde sich durch Kohlendioxydgasentwicklung beim Uebergiessen des Oxyds mit verdünnter Schwefelsäure verrathen; auf Eisen- und Zinkoxyd: Die Lösung des Oxyds in verdünnter Schwefelsäure muss nach dem Sättigen mit Wasserstoffsulfidgas und Abfiltriren des gefällten Kupfersulfursulfids beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, nach dem Concentriren und Austreiben des Wasserstoffsulfids auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak kein graugrünes Eisenhydroxyduloxyd ausscheiden, auch event. von diesem abfiltrirt beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas kein weisses Zinksulfid; auf Kupferoxydul: Bei seiner Anwesenheit löst sich das Oxyd nicht klar in verdünnter Schwefelsäure, denn es zersetzt sich dabei das Oxydul in Oxyd und Kupfer, nur ersteres löst sich als Sulfat, letzteres nicht; auf Wasser: Es würde beim Erhitzen des Oxyds entweichen.

Anwendung findet das Kupferoxyd als Medicament, zum Grünfärben von Glasflüssen, in der Elementaranalyse organischer Verbindungen (I. 709).



Kupferhydroxyd (Cuprihydroxyd),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , bildet sich beim Mischen von Kupferoxydsalzlösung, concentrirter mit überschüssigem Ammoniak vermischter Kupferoxydsalzlösung, Kupferoxydammoniaklösung (Löwe), auch von gemischter Lösung eines Kupferoxydsalzes und Ammoniumsalzes (Peligot) mit kalter, verdünnter überschüssiger Alkalihydroxydlösung. Das dabei ausscheidende Hydroxyd wird nach Ogliadora nur dann frei von basischem Salz sein, wenn die Kupfersalzlösung in die Alkalihydroxydlösung gegossen ist, somit das entstehende Hydroxyd nur mit Alkalihydroxyd, nicht mit Kupfersalz in Berührung kam; nach Grouvelle hält es hartnäckig Alkali zurück, muss daher lange mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Seine Bildung aus Kupfersulfat und Natriumhydroxyd erfolgt nach der Gleichung:



Das erhaltene voluminöse, hellblaue Hydroxyd wird sogleich in einem geschlossenen Raum neben Kalk getrocknet und erscheint dann in zerbrechlichen Stücken von muscheligem Bruch und stark metallischem Geschmack.

Wird zu siedender Kupfersulfatlösung soviel Ammoniak gesetzt, dass das ausscheidende körnig - krystallinische basische Sulfat sich eben wieder mit blauer Farbe zu lösen beginnt, dann das Salz abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit starker Natronlauge bei mittler Temperatur digerirt und darnach vollständig mit Wasser ausgewaschen, so erhält man ein schön himmelblaues, körnig-krystallinisches, sehr beständiges Hydroxyd (Böttger).

Frisch gefälltes Kupferhydroxyd wird schon bei längerem Stehen unter Wasser, rascher beim Erhitzen mit Wasser, namentlich wenn es freies Alkalihydroxyd enthält oder Sonnenlicht mit einwirkt, in dunkelbraunes bis schwarzes Hydroxyd verwandelt, nach Harms in  $\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{OH})_2 = 3\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$ , nach Rose in  $\text{Cu}_6\text{O}_5(\text{OH})_2 = 6\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$ . Dagegen kann trocknes auf  $100^\circ$  und darüber erhitzt werden, ohne Farbe und Zusammensetzung zu ändern (Schaffner), erst beim Erhitzen über  $200$  bis  $300^\circ$  geht es ganz in Oxyd über. In Wasser und Weingeist unlöslich, löst es sich in Säuren, Ammoniaklösung, Ammoniumsalzlösung, in geringer Menge auch mit blauer Farbe in Alkalihydroxydlösung, besonders leicht in kalter Natriumthiosulfatlösung, aus der es beim Erhitzen theilweis wieder ausscheidet (Field). Seine dunkel-lasurblaue ammoniakalische Lösung enthält Kupferoxydammoniak (Cuprammoniumhydroxyd),  $\text{CuO}(\text{NH}_4\text{OH})_4 = \text{CuO}, 4\text{NH}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ ; sie entsteht ferner beim Digeriren von Kupferoxyd, oder bei Luftzutritt auch von Kupferfeile mit

Ammoniaklösung, doch scheint die Gegenwart von etwas Ammoniumsalz zu ihrer Bildung erforderlich zu sein. Aus der Mutterlauge von Kupferoxydammoniumchromat ist die Verbindung in langen, lasurblauen, zerfliesslichen Nadeln erhalten worden, welche durch Luft und Wasser zersetzt werden und beim Erhitzen unter Hinterlassung von Kupfer verglimmen. Eine Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniakflüssigkeit löst nach Schweizer Cellulose (s. diese).

Anwendung findet Kupferhydroxyd in der Medicin und Pharmacie nicht, aber in der Industrie; im Handel kommt es mehr oder weniger rein als Farbe unter dem Namen Bremerblau und Bremergrün vor, mit Pariserblau gemischt ist es Neubergrün, mit Gyps Kalkblau und Neuwiederblau, mit Calciumcarbonat Payen's künstliches Bergblau.

Kupfersuperoxyd (Kupferdioxyd),  $\text{CuO}_2, \text{H}_2\text{O} = \text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ < \\ \text{O} \end{smallmatrix}, \text{H}_2\text{O}$ , ent-

steht bei der Einwirkung von sehr verdünnter und überschüssiger Wasserstoffsuperoxydlösung auf frisch gefälltes Kupferhydroxyd bei 0°, oder beim Mischen einer Kupferoxydnitratlösung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd bei 0° und Zusatz von Kaliumhydroxyd (Thénard), scheidet sich als gelbbraunes Pulver aus, das abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und schnell im Vacuum getrocknet werden muss, da es sich feucht, oder beim Erwärmen leicht in Oxyd und Sauerstoff zersetzt.

Oxysalze des Kupfers. Während Oxysäuren mit Kupferhydroxydul Kupferoxydulsalze oder Cuprosalze bilden, aber nicht mit Kupferoxydul, weil sie dies entweder in Kupfer und Oxyd zersetzen, oder es ganz zu Oxyd oxydiren und dies sich dann als Oxydsalz löst, geben die meisten Oxysäuren mit Kupferoxyd ebenso wie mit Kupferhydroxyd und -carbonat unter Bildung von Wasser, resp. Kohlendioxydgasentwicklung direct Kupferoxydsalze oder Cuprisalze. Letztere sind es, welche gewöhnlich nur Kupfersalze genannt werden. Kupferoxydulsalze sind meistens farblos, selten gefärbt, wie z. B. das Silicat roth, die neutralen sind fast alle in Wasser unlöslich, in Salzsäure, auch in Ammoniaklösung löslich; sie werden im feuchten Zustande, wie gelöst durch den Sauerstoff der Luft in Oxydsalz verwandelt, ihre sauren und ammoniakalischen Lösungen absorbiren reichlich Kohlenoxydgas, geben es beim Erhitzen wieder ab. Kupferoxydsalze entstehen ausser durch Einwirkung der Säure auf Kupferoxyd und -hydroxyd auch durch Einwirkung derselben auf Kupfer, entweder bei höherer Temperatur und gewisser Concentration der Säure, oder bei gleichzeitigem Zutritt von Luft zu dem Metall, in Wasser unlösliche Salze entstehen durch Umsetzung löslicher in ihrer Lösung mit Alkalisalzen der betreffenden Säuren. Die wasserfreien

Kupferoxydsalze sind meistens weiss, die wasserhaltigen blau oder grün, die neutralen meistens in Wasser löslich, die Lösungen röthen Lackmus, schmecken ekelhaft metallisch, die Salze verlieren ihre Säure beim Erhitzen sofern sie flüchtig ist. Beim Mischen heisser verdünnter Kupferoxydsalzlösungen mit löslichen Salzen der Ameisen-, Essig-, Propion- und Valeriansäure, oder von Kupferoxydsalzen dieser Säuren mit einem Salz, dessen Säure ein unlösliches Kupfersalz nicht giebt, entstehen basische Kupferoxydsalze der unorganischen Säure ( $4 \text{ CuO} : 1 \text{ Säurerest} : x \text{ H}_2\text{O}$ ) (Casselmann).

Kupfersalze wirken brechenenerregend, in grösseren Gaben giftig. Letzteres bestreitet Galippe; aber Decaisne hat Vergiftungserscheinungen bei Menschen beobachtet, welche kupferhaltige Speisen genossen hatten und V. Feltz und E. Ritter haben festgestellt, dass wenn für je 1 Kg Körpergewicht eines Thieres mehr als 1.5 mg Kupfer eingeführt werden und zur Resorption gelangen, sich giftige Wirkungen zeigen. Gegenmittel bei Kupfervergiftungen sind Eiweiss und eiweissreiche Stoffe, die jedoch nicht in zu grossen Gaben gereicht werden dürfen; denn mit wenig Eiweiss bilden die Kupferverbindungen ein im Magensaft unlösliches Kupferalbuminat, das nach V. Feltz und E. Ritter selbst in grösserer Menge ohne erhebliche Wirkung ist, sich aber in vielem Eiweiss löst und als Lösung giftig wie Kupfersulfatammoniak wirkt.

Von den in der Pharmacie gebräuchlichen und technisch wichtigen Kupferoxydsalzen sind zu nennen:

Kupfersulfat (Schwefelsaures Kupfer, Cuprisulfat),  $\text{CuSO}_4$ ,  $= \text{O}_2 \text{ Cu} \cdot \text{SO}_2$ , krystallisirt  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ . Mit dem Namen *χαλκανθρον* bezeichnete Dioscorides in der Mitte des ersten Jahrhunderts n. Chr. eine Substanz, welche aus einer, in einigen Gruben der cyprischen Bergwerke tropfenweis aussickernden Flüssigkeit entstehe. Sie hiess bei den Römer „atramentum sutorium“ und ist höchst wahrscheinlich ein mehr oder weniger reines Kupfersulfat gewesen, das durch Verwitterung von Kupferkies und kupferkieshaltigen Erzen entstanden noch jetzt in vielen Grubenwässern vorkommt. Von den Alten ist es oft mit Grünspan, namentlich mit Eisenvitriol (Eisenoxydulsulfat) verwechselt worden, lange mit letzterem gemischt vorgekommen; denn Plinius berichtet von seiner Gewinnung in Spanien aus Grubenwässern, hebt besonders hervor, dass der hellere dem dunklen, namentlich dem cyprischen im Werth nachstehe. Im Mittelalter zählte das Salz zu den Vitriolen (S. 362). Basilius Valentinus kannte den blauen Vitriol, nannte ihn Vitriolum commune; er schätzte den ungarischen, lehrte ihn durch Umkry-

stallisiren reinigen, wusste aus ihm ohne allen Zusatz Kupfer darzustellen und dieses wieder in Vitriol umzuwandeln. Ihm war es bekannt, dass aus Kupfer und Eisen ein gemischter Vitriol entstehen kann. Mit solchem gemischten Vitriol arbeiteten die Alchemisten eine zeitlang, da sie ihn für die materia prima ansahen, mit der der Stein der Weisen zu erhalten war.

In der Mitte des 16. Jahrhunderts beschrieb Agricola die Gewinnung des Kupfervitriols bei der des Eisenvitriols und Alauns, ohne die beiden ersteren als erheblich verschieden anzusehen; künstlich wurde er erst dargestellt, nachdem Angelus Sala 1608 auf seine Bestandtheile aufmerksam gemacht hatte, indem er bei seiner Destillation neben schwefliger Säure Schwefelsäure und Kupferoxyd erhielt. Nun schrieb van Helmont 1644 vor, ihn durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefel, Befechten des Rückstandes mit Regenwasser und Verdampfen des Auszuges zu bereiten, Glauber lehrte ihn 1648 durch Sieden von Kupfer mit Vitriolöl und Verdampfen der Lösung zu gewinnen; er wurde als schwefelsaures Kupferoxyd, dann als Kupfersulfat angesehen, seine Zusammensetzung ermittelten Thomson, Berzelius und Pierre.

In der Natur kommt Kupfersulfat als Mineral Kupfervitriol (Chalkanthit) genannt selten, häufiger, wie schon oben erwähnt, in Grubenwässern gelöst vor, überall ist es wohl als secundäres Erzeugniss aus Kupferkies anzusehen, meist mit Eisenvitriol verunreinigt, so bei Goslar am Harz in den Gruben des Rammelsberges, bei Schemnitz, Orawitza, in Coquimbo und anderen Orten. Gewöhnlich erscheint er stalaktitisch, nierförmig, als Ueberzug oder Beschlag, seltener triklinisch krystallisirt; er besitzt muschligen Bruch, ist himmel- bis dunkelblau, glasglänzend, giebt ein bläulichweisses Strichpulver, schmeckt widerlich metallisch, hat 2.2 bis 2.3 spec. Gew., wird beim Erhitzen weiss und wasserfrei. Wasserfreien Kupfervitriol, Hydrocyan, fand Scacchi 1855 unter den Salzefflorescenzen am Vesuv.

Kupfersulfat bildet sich beim Erhitzen von Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas (s. unten), auch bei längerem Einwirken von kalter concentrirter Schwefelsäure auf Kupfer, oder von verdünnter unter gleichzeitigem Luftzutritt ( $\text{Cu} + \text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), ferner bei längerem Einwirken von schwefliger Säure auf Kupfer bei Luftabschluss neben Kupfersulfid ( $2\text{Cu} + 2\text{SO}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{CuS}$ ) (Barruel); es entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kupferoxyd und -hydroxyd neben Wasser (s. unten), beim Erhitzen solcher Kupferoxydsalze



mit Schwefelsäure, welche in hoher Temperatur flüchtige Säureanhydride oder Zersetzungsproducte der letzteren geben, z. B. von basischem Carbonat ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), von Nitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{NO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ), beim Erhitzen von Kupferoxydul mit Schwefelsäure neben Kupfermetall und Wasser, von Kupferhaloidsalzen unter Entwicklung von Wasserstoffsäuren ( $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{HCl}$ ); es entsteht endlich beim Rösten eines Gemenges von Kupferspänen und Schwefel, von Kupfersulfid und -sulfür (s. unten), beim Erhitzen des Kupfersulfids und Kupfersulfürs mit Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas, sowie beim Behandeln der Sulfide mit oxydirend wirkenden Stoffen, z. B. beim Erhitzen mit Salpetersäure, Königswasser, beim Schmelzen mit Salpeter.

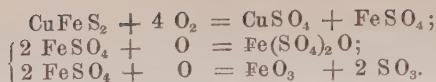
In der Pharm. germ. sind zwei Sorten Kupfersulfat aufgenommen:

1) Rohes Kupfervitriol, *Cuprum sulfuricum crudum* (Blauer Vitriol, Blauer Galitzenstein, *Vitriolum Cupri*); er wird in besonderen Vitriolsiedereien in verschiedener Weise dargestellt:

a) Durch Lösen von Kupfer in verdünnter Schwefelsäure unter Luftzutritt (Process s. oben). Im Mansfeldischen wird gekörntes nickelhaltiges Kupfer in terrassenförmig neben einander aufgestellte Bleipfannen gebracht, zunächst das in der oberen Pfanne mit heisser Kammerschwefelsäure übergossen, nach 2 Stunden die Säure auf das Kupfer in der daneben stehenden Pfanne abgelassen, nach einiger Zeit das der Luft ausgesetzt gewesene Kupfer der ersten Pfanne wieder mit heisser Säure übergossen u. s. f. Ist die Säure zuletzt mit Kupfer und Nickel gesättigt, so wird sie durch Verdampfen concentrirt. Aus der Lauge krystallisirt beim Erkalten zuerst Kupfersulfat, während die Mutterlauge Kupfernickelsulfat enthält und auf Nickel verarbeitet wird.

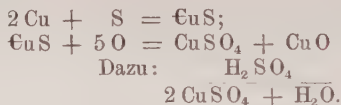
In Ocker am Harz wird in ähnlicher Weise Kupfersulfat aus silberhaltigem Kupfer gewonnen; dies wird gekörnt in einem mit Blei ausgeschlagenen Gefässe mit mittelst Dampfs erwärmter verdünnter Schwefelsäure durch einen am Ende mit Brausenvorrichtung versehenen Bleiheber übergossen, beim Durchdringen der lufthaltigen Säure oxydirt und als Sulfat gelöst, während das Silber grösstentheils feinvertheilt mit der Säure abfließt und als Silberschlamm hinterbleibt. Die Säure wird von Neuem auf Kupfer gegossen, bis sie gesättigt ist; dann wird das darin gelöste Silber durch Einlegen von etwas Kupfer ganz ausgefällt und die vom Silberschlamm getrennte Lösung durch Verdampfen und Erkalten zur Krystallisation gebracht.

b) Durch Rösten von Kupfersulfid und -sulfür. Es wird Kupferkies und künstlich bereitetes Kupfersulfür verwendet. Beim Rösten von Kupferkies,  $\text{CuFeS}_2$ , geht Eisen früher als Kupfer in Sulfat über, es verwandelt sich das Eisensulfat bei niedriger Temperatur in ein in Wasser und verdünnter Säure schwer lösliches basisches Sulfat oder gar in Oxyd, als das Kupfersulfat, so dass hinterher beim Auslaugen der Röstmasse mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure eine eisensulfatarme Kupfersulfatlösung gewonnen wird, aus der nach genügender Concentration eine erste und zweite Krystallisation von ziemlich eisenfreiem Kupfersulfat zu erhalten ist:

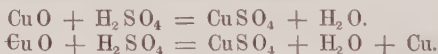


In Lancashire werden geröstete silberhaltige Kupferkiese in Bleigefässen portionsweise mit Kammerschwefelsäure und Wasserdampf behandelt, wobei fast alles Kupfer, nur wenig Eisen, Silber, Arsen, Antimon und Wismuth gelöst wird, vornehmlich Bleisulfat zurückbleibt. Aus der schwach sauren Lösung werden nach genügender Concentration durch eingehängte Kupferbleche Silber, Arsen, Antimon und basisches Wismuthsulfat gefällt, die vom Niederschlag getrennte klare Lösung wird zur Krystallisation des Kupfersulfats hingestellt.

Meistens wird Kupfersulfür,  $\text{CuS}$ , zur Sulfatgewinnung angewandt. Alte Kupferbleche werden in einem Flammofen glühend gemacht; nach Abstellen des Zuges wird etwa  $\frac{1}{6}$  ihres Gewichts Schwefelpulver darauf gestreuet, wobei das Kupfer zu Kupfersulfür im Schwefeldampf verbrennt. Nach Ansammlung einer grösseren Menge desselben wird es zerkleinert etwa 5 bis 6 Stunden in demselben Flammofen unter Luftzutritt bei dunkler Rothglühhitze abgeröstet, wobei Kupfersulfat und Kupferoxyd entstehen. Die Röstmasse wird nach dem Erkalten mit heisser verdünnter Schwefelsäure übergossen und die Lösung nach dem Klären zur Krystallisation verdampft, wo nach dem Erkalten Kupfersulfat auskrystallisirt:



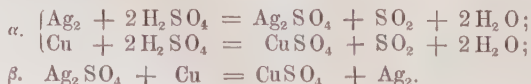
c) Durch Lösen von Kupferoxyd in Schwefelsäure. Kupferoxyd wird durch Glühen von Kupferblechabfällen und Cementkupfer bei allmählig steigender Temperatur in einem Flammofen erhalten, oder es wird Kupferhammerschlag genommen. Das zerkleinerte Material wird in Bleipfannen mit durch Wasserdampf erhitzter verdünnter Schwefelsäure übergossen, die nach einiger Zeit abgeessene Lösung nach dem Klären durch Verdampfen concentrirt und zur Krystallisation des Sulfats hingestellt:



In Freiberg wird gerösteter Rohstein (S. 547) mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wobei sich das entstandene Kupferoxyd leicht, Eisenoxyd schwierig und etwa vorhandene Metallantimonate gar nicht lösen. Auch basisches Kupfercarbonat, natürlich vorkommender Malachit (s. unten) ist zu verwenden, er wird neuerdings in Marseille in Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation des Kupfersulfats verdampft:

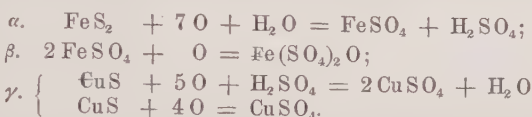


d) Als Nebenproduct in der chemischen Industrie, z. B. bei der Scheidung von Gold, Silber und Kupfer. In Münzstätten, namentlich in den französischen affinages werden alte Silbermünzen nach Rössler's Verfahren mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, wobei Silber- und Kupfersulfat gelöst werden, etwa vorhandenes Gold ungelöst bleibt. In die Lösung werden Kupferbleche gesteckt, durch sie das gelöste Silber gefällt und Kupfersulfat erzeugt, das mit dem schon gelösten nach dem Verdampfen der Lösung sehr rein auskrystallisirt:



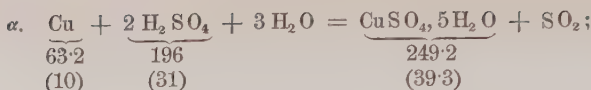
Ist die Lösung sehr sauer, so sättigt man sie vor dem Verdampfen mit Kupferhammerschlag oder oxydirtem Cementkupfer, oder lässt daraus erst einen Theil Kupfersulfat auskrystallisiren und sättigt dann die saure Mutterlauge ebenso. — Bei der Ziervogel'schen Silberextraction (S. 443) wird ebenfalls durch Zersetzung von gelöstem Silbersulfat durch Kupfer Kupfersulfat gewonnen.

Aller in den Vitriolsiedereien dargestellte Kupfervitriol ist kein reines Kupfersulfat, er enthält namentlich etwas Eisensulfat, dessen Menge in dem für medicinische Zwecke verwendeten nicht zu gross sein darf. Es kommt im Handel ein Doppel- oder Gemischter Vitriol vor, der Salzburger-, Baireuther-Vitriol, oder nach den auf den Versandfässern eingebrannten Zeichen Adler- oder Falken-Vitriol genannt wird und ein Gemisch von gemeinschaftlich krystallisirtem Kupfer- und Eisenoxydulsulfat ist. Er bildet sich beim Verwittern von Kupfer- und Eisensulfid enthaltenden Erzen, namentlich von kupferhaltigem Schwefelkies an feuchter Luft. Dabei geht zunächst der Schwefelkies unter Sauerstoffaufnahme in Eisenoxydulsulfat und Schwefelsäure über ( $\alpha$ ), dann ersteres durch weitere Sauerstoffaufnahme in basisches Eisenoxydulsulfat ( $\beta$ ), die frei gewordene Schwefelsäure aber begünstigt die Umwandlung des Kupfersulfids und -sulfids in Sulfat ( $\gamma$ ):

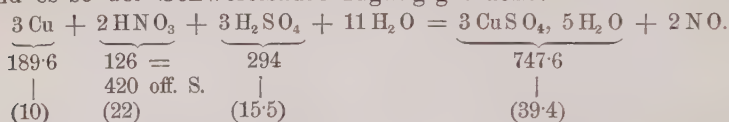


So erfolgt auch die Vitriolisirung der Kupferkiese, denen der gebildete Vitriol durch Grubenwasser entzogen wird. Die verwitterten Erze werden mit Wasser ausgelaugt und die geklärten Laugen abgedampft zur Krystallisation hingestellt. Eisen-Kupfervitriol wird aber auch durch Sättigen von sauren Eisenvitriolmutterlaugen mit Kupferhammerschlag gebildet, oder bei längerem Stehen derselben mit metallischem Kupfer unter Luftzutritt, er wird auch durch Mischen von Kupfer- und Eisenvitriollösungen und Verdampfen der Mischung zur Krystallisation gewonnen, wobei die Krystalle die Form und den Krystallwassergehalt des Kupfersulfats noch zeigen, sobald das Eisenoxydulsulfat nicht über 10 Proc. beträgt.

2) Reiner Kupfervitriol, *Cuprum sulfuricum purum*. Er wird leichter aus Kupfer gewonnen, als durch Reinigung des rohen Kupfervitriols. Man erhitzt 10 Th. Kupferspäne und 36 Th. concentrirte Schwefelsäure zusammen in einem Glaskolben über Kohlenfeuer, kann das dabei entweichende Schwefeldioxydgas mittelst aufgesteckten Gasleitungsrohrs in Wasser leiten und nebenbei eine Lösung von schwefliger Säure gewinnen. Nach Beendigung der Gasentwicklung und erfolgter Lösung des Kupfers wird der erkaltete Inhalt des Glaskolbens mit heissem Wasser übergossen, die noch heisse Lösung filtrirt und zum Krystallisiren des Sulfats hingestellt. Dabei entsteht nicht nur Kupfersulfat neben Schwefeldioxyd, sondern letzteres reducirt auch einen Theil des ersteren zu Kupfersulfid, das sich bei nicht grade viel überschüssiger Schwefelsäure in Form eines schwarzbraunen Pulvers abscheidet:



Rascher wie in heisser concentrirter Schwefelsäure allein löst sich Kupfer in dieser Säure unter Zusatz von Salpetersäure, welche unter Reduction zu Stickoxydgas das Kupfer erst löst und es so der Schwefelsäure zugänglich macht:

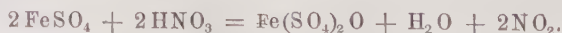


Man löst 10 Th. Kupferspäne oder Kupferbleche in einem Gemisch von 17 Th. concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit 60 Th. Wasser verdünnt waren, und 22 Th. Salpetersäure (1.185 spec. Gew.) in einem Glaskolben, der davon etwa zu  $\frac{2}{3}$  gefüllt wird, stellt ihn ins Sandbad, digerirt seinen Inhalt und erhitzt zuletzt zum Sieden, bis das Kupfer gelöst ist. Die Lösung wird in einer Porcellanschale fast zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, durch Abdampfen concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Mutterlauge giebt nach weiterem Verdampfen noch mehr Kupfersulfatkrystalle.

Das in der einen oder anderen Weise gewonnene Kupfersulfat wird auf einen Glastrichter gesammelt, mit etwas Wasser abgewaschen, auf Papier ausgebreitet an der Luft oder einem mässig warmen Ort getrocknet, oder auch wohl zur Reinigung nochmal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Statt des Kupfers kann auch Kupferhammerschlag in Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst werden, die Mengenverhältnisse bleiben dieselben bis auf die Salpetersäure, von der nur 10 Th. zu nehmen sind.

Eine Reinigung des rohen Kupfervitriols bezweckt namentlich die Entfernung des ihm beigemengten Eisenvitriols. Duflos empfiehlt ihn gepulvert mit etwas Salpetersäure durchfeuchtet in einen hessischen Tiegel mässig zu erhitzen bis die zusammengesinterte Masse Salpetersäuredämpfe und rothes Stickstoffdioxydgas nicht mehr entwickelt. Dabei wird das Eisenoxydsulfat in in Wasser unlösliches basisches Eisenoxydsulfat übergeführt:



Uebergiesst man daher die erkaltete Masse mit Wasser, so löst sich nur das durch Salpetersäure nicht veränderte Kupfersulfat und ist aus der filtrirten Lösung durch Krystallisation zu



erhalten. Doch ist dies Verfahren nicht zu empfehlen, weil die Ausbeute an Kupfersulfat wegen leicht beim Erhitzen entstehenden, in Wasser unlöslichen basischen Kupfersulfats gering ist und Zinksulfat, das auch oft dem rohen Kupfervitriol beigemengt ist, dabei nicht entfernt wird. Besser schon ist es, in einer nur wenig eisenhaltigen Kupfersulfatlösung das Eisenoxydsalz in Eisenoxydsalz umzuwandeln, dies durch Kupferhydroxyd zu zersetzen und das gefällte Eisenhydroxyd abzufiltriren: Man dampft den gepulverten Kupfervitriol mit etwas verdünnter Salpetersäure besprengt mehrere Male zur Trockne, überzeugt sich von der Umwandlung des Eisenoxydsalzes in Oxydsalz dadurch, dass eine Probe des Salzes mit etwas Wasser eine Lösung giebt, welche Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärbt und setzt dann zur wässrigen Lösung des Rückstandes etwas Kupferhydroxyd, das Eisenhydroxyd ausscheidet; die filtrirte Lösung giebt beim Verdunsten und Abkühlen eisenfreie Kupfersulfatkrystalle.

Kupfersulfat bildet grosse lasurblaue, durchscheinende, geruchlose, widrig herbe und metallisch schmeckende, triklone Krystalle von 2.26 spec. Gew. (Schiff), roher Kupfervitriol meistens grosse krystallinische Klumpen und Krusten. Es verwittert etwas bei längerem Liegen in trockner Luft, wird unter Wasserverlust oberflächlich weiss, verliert 3 Mol. Wasser bei 7tägigem Stehen neben Schwefelsäure bei 19 bis 21° im Vacuum, ein viertes Molekül beim Erwärmen auf 38° im Vacuum oder bei längerem Erhitzen auf 100°, das zurückbleibende bläulich-grünweisse, zerreibliche Salz,  $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ , wird bei 221 bis 242° ganz wasserfrei (Graham). Wasserfreies Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4$ , ist ein weisses Pulver, das begierig Wasser aufnimmt und dabei sich wieder blau färbt; es kann in farblosen, durchsichtigen Krystallen erhalten werden, wenn man kaltes Vitriolöl auf Kupfer in verschlossenen Gefässen einwirken lässt (Barruel), es giebt in Weissglühhitze Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, schwarzes Kupferoxyd hinterbleibt.

Kupfersulfat löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist, wenig in wässrigem Weingeist; die blaue wässrige Lösung reagirt sauer, wird durch Zusatz von Salzsäure oder einigen Chloriden namentlich beim Erwärmen grün, beim Mischen mit vielem kalten Wasser wieder blau, noch einmal erwärmt wieder grün. 100 Th. Wasser lösen nach

|              |      |      |      |      |                       |       |       |  |
|--------------|------|------|------|------|-----------------------|-------|-------|--|
| Poggiale bei | 10°  | 20°  | 30°  | 50°  | 70°                   | 90°   | 100°  |  |
|              | 36.9 | 42.3 | 48.8 | 65.8 | 94.6                  | 156.4 | 203.3 | Th. $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ; |
| Tobler bei   | 0°   | 20°  | 35°  | 54°  |                       |       |       |  |
|              | 17   | 24.3 | 28.6 | 36.1 | Th. $\text{CuSO}_4$ . |       |       |  |

Sowohl krystallisirtes als wasserfreies Kupfersulfat absorbiren unter Wärmeeentwicklung 2 Mol. Wasserstoffchloridgas, es entstehen Kupferchlorid und Schwefelsäure ( $\text{CuSO}_4 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ); dieselbe Zersetzung erleidet es beim Lösen in überschüssiger Salzsäure, aus der genügend concentrirten Lösung krystallisirt das Chlorid aus (Kane). Wird in eine übersättigte wässrige Sulfatlösung ein tetragonaler Krystall von Nickelsulfat,  $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$  gelegt, so scheidet sie allmählig tetragonale Krystalle von  $\text{CuSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$  aus, kommt ein Eisenvitriolkrystall dazu, so entsteht Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  (Lecoq de Boisbaudran).

Mehrere basische Kupfersulfate sind bekannt: Wird neutrales Kupfersulfat mehrere Stunden in einem Platintiegel bei dunkler Rothglühhitze erhalten, so entsteht ein amorphes, orangegelbes Salz,  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ , das sich beim Uebergiessen mit kaltem Wasser in lösliches neutrales und ein unlösliches grünes basisches Sulfat,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , mit heissem Wasser in basisches,  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  zersetzt. Dieses und andere basische Sulfate bilden sich auch, wenn unter gewissen Verhältnissen Kupfersulfatlösung mit Alkalihydroxyd, Ammoniak, oder einigen Metallacetaten (S. 573) zusammentrifft, ein basisches Sulfat kommt auch als Mineral Brochantit genannt,  $\text{Cu}_7(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10}$ , in glänzenden, grünen, rhombischen Tafeln krystallisirt vor.

Zu erkennen ist Kupfersulfat ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an den Reactionen, welche es auf Kupfer (S. 554) und Schwefelsäure (I. 407) giebt; seine Menge berechnet sich aus der des daraus darzustellenden Kupferoxyds (S. 556), oder der der Schwefelsäure: 100 Th.  $\text{CuO} = 200.01$  Th.  $\text{CuSO}_4$ , oder 314.64 Th.  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ; 100 Th.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 162.45$  Th.  $\text{CuSO}_4$ , oder 254.28 Th.  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ .

Zu prüfen ist Kupfersulfat auf Eisen- und Zinksulfat: Seine wässrige Lösung wird darauf untersucht, wie die des Kupferoxyds in verdünnter Schwefelsäure auf Eisen- und Zinkoxyd (S. 570); auf Eisen prüft man auch, indem man die mit Chlorwasser vermischte Kupfersulfatlösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei kein Eisenhydroxyd ausscheiden darf, auf Zink prüft man dieselbe Lösung, indem man sie mit überschüssigem Natriumhydroxyd mischt, das gefällte Kupferhydroxyd, event. auch Eisenhydroxyd, abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniumhydrosulfid mischt, wobei kein weisses Zinksulfid ausscheiden darf; auf Aluminium- und Magnesiumsulfat: Die mit Wasserstoffsulfid gesättigte Kupfersulfatlösung darf nach dem Filtriren beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen; bleibt ein solcher, so würde dessen wässrige Lösung bei Gegenwart von Aluminiumsulfat auf Zusatz von Ammoniumchlorid und überschüssigem Ammoniak weisses Aluminiumhydroxyd ausscheiden und bei Gegenwart von Magnesiumsulfat die dann zu filtrirende Lösung beim Mischen mit Natriumphosphat einen Niederschlag von Ammonmagnesiumphosphat geben.

Anwendung findet wasserfreies Kupfersulfat in der Chemie zum Entwässern vieler Flüssigkeiten, zur Absorption von Wasserstoffchloridgas aus anderen Gasen; krystallisirtes Sulfat wird

als Medicament verwendet, roher Kupfervitriol besonders viel in Färbereien und Kattundruckereien, zur Darstellung von Farben und anderen Präparaten gebraucht, eine Lösung dient zum Durchtränken des Weizens, um ihn nach dem Säen vor Insektenfrass zu schützen. In grosser Menge wird er in der von Jacobi und Spencer begründeten Galvanoplastik verwendet, gelöst in der Telegraphie zur Füllung von Elementen Daniell'scher Batterien gebraucht.

Kupfersulfat dient zur Darstellung einiger pharmaceutischer Präparate, welche in der Pharm. germ. aufgenommen sind:

1) Cuprum sulfuricum ammoniatum (Ammonium cupro-sulphuricum, Cuprum ammoniacale),  $\text{CuSO}_4, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Das Salz kann aufgefasst werden als krystallisirtes Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ , in dem 4 Mol. Krystallwasser durch 4 Mol. Ammoniak ersetzt sind, oder als wasserhaltiges Cuprammoniumsulfat, d. i. Ammoniumsulfat, in dem 2 Wasserstoffatome des einen Ammoniums,  $\text{NH}_4$ , durch 2 einwerthige Radikale Ammonium, 2 Wasserstoffatome des anderen Ammoniums durch ein zweiwerthiges Kupferatom ersetzt sind, also  $\frac{\text{NH}_2(\text{NH}_4)}{\text{NH}_2 \cdot \text{Cu}} \text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ .

Es wurde von Stisser in Helmstedt 1693 aus Kupfervitriollösung und Salmiakgeist dargestellt und als arcanum epilepticum in den Arzneischatz aufgenommen, hiess später auch Kupfersalmiak.

Nach der Pharm. germ. werden zur Lösung von 1 Th. reinem Kupfersulfat in 3 Th. Ammoniaklösung (0.96 spec. Gew.) 6 Th. Weingeist (0.83 spec. Gew.) gesetzt, das dadurch entstandene ausgeschiedene Salz wird abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und ohne Anwendung von Wärme an der Luft in dünner Schicht ausgebreitet getrocknet.

Beim Mischen des Sulfats mit Ammoniaklösung geht ersteres zunächst in grünes basisches Kupfersulfat über, das sich sogleich in überschüssiger Ammoniaklösung löst. Wird Weingeist dazu gesetzt, so scheidet sich das darin unlösliche Präparat als krystallinisches Pulver aus. Um es in grossen Krystallen zu gewinnen schiebt man auf die concentrirte ammoniakalische Lösung das 4- bis 6fache Volumen starken Weingeist und lässt das Ganze, ohne dass sich die Flüssigkeiten mischen, 3 bis 4 Wochen stehen. Der Weingeist nimmt allmählig Wasser auf und in Folge dessen setzen sich an die Wandungen des Gefässes dunkel-lasurblaue, durchsichtige, rhombische Prismen des Salzes, welche durch Anhäufung von Combinationsflächen fast cylindrisch erscheinen.

Das Präparat ist ein sattblaues, krystallinisches Pulver, das etwas ammoniakalisch riecht, ammoniakalisch und eckelhaft me-

tallisch schmeckt, an der Luft langsam unter Ammoniakverlust in ein grünes Gemisch von Ammoniumsulfat und basischem Kupfersulfat,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_3$  zerfällt (Kühn), bei langsamem Erhitzen nicht über  $149^\circ$  Wasser und 2 Mol. Ammoniak verliert, sich in ein apfelgrünes Pulver verwandelt,  $\text{CuSO}_4, 2\text{NH}_3, = \text{NH}_3 \text{ Cu} \cdot \text{SO}_4$ , von dem bei  $205^\circ$  noch 1, bei  $260^\circ$  das letzte Molekül Ammoniak entweicht und Kupfersulfat hinterbleibt, das beim Glühen zu Kupferoxyd wird. Das Präparat giebt mit 1·5 Th. kaltem Wasser eine klare lasurblaue, alkalisch reagirende Lösung, die an der Luft stehend allmählig basisches Kupfersulfat ausscheidet, sich auf Zusatz von mehr Wasser unter Abscheidung von basischen Kupfersulfaten trübt, während Ammoniumsulfat gelöst bleibt.

Zu prüfen ist es auf vollständige Löslichkeit in 1·5 Th. Wasser (Eisen); es muss nach starkem Glühen 32·3 Proc. Kupferoxyd hinterlassen, oder nach mässigem Erhitzen 64·9 Proc. wasserfreies Kupfersulfat, dessen wässrige Lösung weiter auf Verunreinigungen zu untersuchen ist.

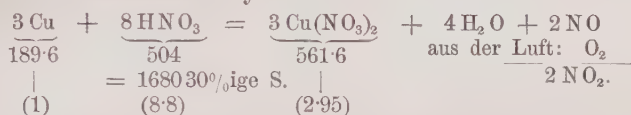
Ausser dieser Ammoniakverbindung des Kupfersulfats giebt es noch eine,  $\text{CuSO}_4, 5\text{NH}_3$ , welche wasserfreies Kupfersulfat bei der Aufnahme von trockenem Ammoniakgas bildet; sie ist ein tief blaues Pulver, tauscht in feuchter Luft ihr Ammoniak gegen Wasser aus. Nicht zu verwechseln ist das off. Präparat mit dem in der Pharmacie nicht gebräuchlichen Ammoniumkupfersulfat,  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , welches aus gemeinschaftlicher Lösung beider Sulfate nach dem Verdunsten in monoklinen Krystallen ausscheidet.

2) *Cuprum aluminatum* (Lapis divinus). Zur Gewinnung dieses als Heilmittel für Augenkrankheiten gebraucht werdenden Präparates verlangt die Pharm. germ. je 16 Th. Kupfersulfat, Kaliumnitrat und Alaun in einer Porcellanschale bei mässiger Hitze zusammen zu schmelzen, der vom Feuer entfernten Schmelze ein Gemisch von je 1 Th. Campher und Alaunpulver zuzumischen, sie sogleich in ein Porcellangefäss zu giessen und nach dem Erkalten die harte Masse in Stücke zerschlagen gut verschlossen aufzubewahren. Um ein Verdampfen des Camphers zu verhüten darf die Schmelze bei seinem Zusatz nicht mehr zu heiss sein.

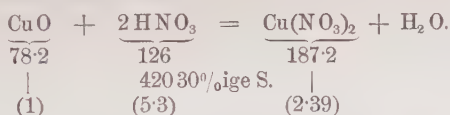
Die erkaltete Schmelze bildet bläulich weisse Stücke, welche nach Campher riechen und bis auf einen kleinen Campherrückstand in 16 Th. Wasser löslich sind. Das Präparat ist ein Gemenge der angewandten Ingredienzen, enthält aber auch etwas Kupfernitrat und Kaliumsulfat, welche durch theilweise Umsetzung von Kupfersulfat mit Kaliumnitrat entstanden sind.



Kupfernitrat (Salpetersaures Kupfer, Cuprinitrat),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ . Ist 1648 von Glauber beim Verdampfen einer Lösung von Kupfer in Salpetersäure als grüner Rückstand, 1664 von Boyle aus solcher Lösung krystallisirt erhalten worden. Es ist kein pharmaceutisches Präparat, dient aber zur Darstellung eines solchen, des Kupferoxyds. Um es zu erhalten löst man in einem Glaskolben 1 Th. Kupferspäne in 9 Th. 30procentiger Salpetersäure (1.185 spec. Gew.) unter gelindem Erwärmen, lässt die anfangs grüne, später blau werdende Lösung durch Absetzen klären und verdampft sie in einer Porcellanschale unter Umrühren anfangs über freiem Feuer, später im Sandbade zur Trockne. Das zurückgebliebene Nitrat muss sogleich in ein gut zu verschliessendes Glas gebracht werden. Kupfer löst sich in Salpetersäure als Nitrat unter Bildung von Wasser und Entwicklung von Stickoxydgas, das unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft als Stickstoffdioxyd entweicht:



Statt des Kupfers ist auch Kupferhammerschlag zu verwenden, der in der 6fachen Menge seines Gewichts 30procentiger Salpetersäure aufzulösen ist:



Wird das erhaltene Salz nochmal in der Hälfte seines Gewichts heissen Wassers gelöst und die Lösung langsam, ziemlich weit eingedampft, so krystallisirt daraus bei ihrem Erkalten das Nitrat in grösseren rhombischen Prismen, es muss, da es sehr hygroskopisch ist, gesammelt, zwischen Papier abgepresst, sogleich in ein gut zu verschliessendes Glas gebracht werden.

Das blaue hygroskopische Kupfernitrat bildet ein Krystallpulver, oder grössere rhombische Krystalle, welche aus einer Lösung von 20 bis 26° säulenförmig mit 3 Mol. Wasser, aus kälterer Lösung tafelförmig mit 6 Mol. Wasser ausscheiden; es riecht schwach nach Salpetersäure, schmeckt metallisch, ätzend, zerstört die Haut, reagirt sauer, ist leicht in Wasser löslich. Wasserfrei ist es bis jetzt nicht erhalten, da es schon bei 65° neben Wasser auch Salpetersäure verliert und basisches Kupfernitrat,  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  wird; bei weiterem Erhitzen schmilzt es unter Aufschäumen und hinterlässt zuletzt Kupferoxyd (S. 569).

In Berührung mit anderen Körpern zersetzt es sich häufig, indem es diese oxydirt; wird in seine heiss gesättigte wässrige Lösung Ammoniakgas geleitet bis zum Wiederauflösen des erst entstandenen Niederschlags, so scheiden sich bei ihrem Erkalten blaue, rhombische Krystalle von Kupfernitratammoniak,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ , aus.

Das Kupfernitrat wird in der Färberei und Kattundruckerei angewendet.

Kupferarsenit (Arsenigsaures Kupfer),  $\text{CuHAsO}_3$ , =  $\text{O}_2\text{Cu.OH.As}$ , ist eine unter dem Namen Scheele's Grün oder schwedisches Grün bekannte giftige, zeisiggrüne Farbe, welche Scheele 1778 durch Vermischen einer heissen wässrigen Lösung von 32 Th. Kupfersulfat mit einer solchen von 32 Th. Kaliumcarbonat und 11 Th. Arsentrioxyd (also von Kaliumarsenit) als Niederschlag erhielt ( $2\text{CuSO}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuHAsO}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$ ). Es giebt beim Erhitzen Wasserdampf, Arsentrioxyd und hinterlässt ein braunes Gemenge von Kupferarsenid und -arsenat, löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe, in Ammoniaklösung farblos, wobei Arsenate entstehen und Kupferoxydul abscheidet (Vauquelin, Berzelius).

Kupfercarbonat (Kohlensaures Kupfer),  $\text{CuCO}_3$ , =  $\text{O}_2\text{Cu.CO}$ , das neutrale Salz der Kohlensäure kennt man nicht, dagegen basische Kupfercarbonate, die als Mineralien vorkommen, auch dargestellt werden können. Natürlich vorkommende basische Kupfercarbonate sind:

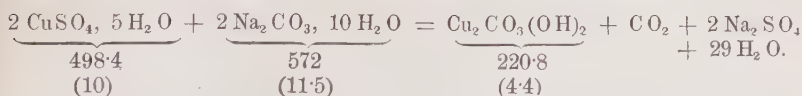
a) Malachit,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , =  $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ , findet sich mit anderen Kupfererzen zusammen bei Saalfeld, Miedzana-Gora in Polen, Hokkavaara in Finnland, besonders schön im Ural, zu Chessy bei Lyon, Saska und Moldawa im Bannat, krystallisirt monoklin, meist klein, nadel- und haarförmig, oder dünn tafelförmig, er erscheint in traubigen, nierförmigen, stalaktitischen, seidenglänzenden Aggregaten, auch faserig, dicht und erdig, eingesprengt und aufgewachsen, ist smaragd- bis grasgrün, durchscheinend bis undurchsichtig, hat 3·7 bis 4 spec. Gewicht. Erst bei  $220^\circ$  beginnt er langsam Wasser und Kohlendioxyd zu entwickeln, über  $300^\circ$  erhitzt enthält er noch etwas Wasser, erst in höherer Temperatur wird er Kupferoxyd (H. Rose). In Säuren ist er als Salz unter Kohlendioxydentwicklung löslich, auch in Ammoniaklösung. Da er sehr politurfähig ist, häufig gestreift und gebändert vorkommt, so wird er viel zu Vasen, Tischplatten, Ornamenten und Schmucksachen verarbeitet.

b) Kupferlasur (Azurit),  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , =  $2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ , findet sich mit Malachit und anderen Kupfererzen zu-

sammen besonders schön zu Chessy bei Lyon, Moldawa im Bannat, im Ural, in Cornwall, krystallisirt monoklin in kurzen Prismen und Tafeln zu Drusen vereinigt, kommt auch krystallinisch derb, dicht, auch erdig vor, ist lasurblau, diamant- bis glasglänzend, durchsichtig bis halbdurchscheinend, hat 3·5 bis 3·83 spec. Gew. Sie verhält sich beim Erhitzen wie Malachit, verliert schon beim Sieden mit Wasser langsam Kohlendioxyd und geht in braunschwarzes Hydroxyd über (H. Rose); sie löst sich in Säuren, auch in einer heiss gesättigten Lösung von Natriumhydrocarbonat, die Lösung scheidet bei längerem Kochen einen Niederschlag von der Zusammensetzung des Malachits aus (Field).

Basisches Kupfercarbonat von der Zusammensetzung des Malachits, also entsprechend der Formel  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , entsteht, wenn Kupfer mit Wasser und Luft zusammentrifft, schon wenn es in feuchter Luft liegt, es ist der auf Kupferbedachungen häufig sich bildende grüne Ueberzug, der Kupferrost oder edle Grünspan; ferner entsteht es beim Einwirken von Luft, oder von kohlensäurehaltigem Wasser auf feuchtes Kupferhydroxyd, beim Mischen kalter Lösungen von Kupferoxydsalzen und Alkalicarbonaten, wobei anfangs unter Kohlendioxydentwicklung ein grünblaues basisches Carbonat,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  niederfällt, das aber beim Waschen mit Wasser, auch beim Stehen und namentlich rasch beim Erwärmen ein grünes dichtes und körniges wasserfreies basisches Carbonat,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , wird. Zur Darstellung von

Basischem Kupfercarbonat (Cuprum carbonicum basicum),  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , werden kalte Lösungen von 10 Th. krystallisirtem Kupfersulfat in 100 Th. Wasser und 12 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat in 40 Th. Wasser zusammengossen; das gefällte basische Carbonat wird nach dem Absetzen von der davon abzugiessenden Lösung getrennt, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet:



Hellgrünes, körnig-dichtes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser und Weingeist unlöslich, in Säuren als Salz unter Kohlendioxydentwicklung, in Ammoniaklösung mit blauer Farbe löslich ist, beim Erhitzen sich wie Malachit verhält.

Zu prüfen ist das basische Kupfercarbonat auf Eisen- und Zinkoxyd wie das Kupferoxyd (S. 570); auf Natriumsulfat: Bei seiner Anwesenheit

trübt sich ein heiss bereiteter wässriger Auszug des Präparates auf Zusatz von Bariumchlorid durch ausscheidendes Bariumsulfat.

Kupfer und Schwefel. Sie sind in zwei Verhältnissen verbunden bekannt:

$\text{CuS}$  Kupfersulfür  
 $\text{CuS}$  Kupfersulfid;

schwefelreichere Verbindungen sind wahrscheinlich die durch Alkalipolysulfide in Kupfersalzlösungen entstehenden braunen Niederschläge.

Kupfersulfür (Kupfersulfuret),  $\text{CuS}$ , findet sich in der Natur als Kupferglanz, zusammen mit Kupfersulfid und Eisensulfür im Kupferkies und Buntkupfererz, mit anderen Metallsulfiden in mehreren Mineralien, namentlich in den Fahlerzen und anderen (S. 545). Kupferglanz (Kupferglas, Chalkosin) kommt meistens mit Kupferkies zusammen vor an vielen Orten, wie bei Freiberg, Saalfeld, im Mansfeldischen und Siegenschen, in Cornwall und Sibirien; er ist dunkelbleigrau, wenig glänzend, meistens derb, eingesprengt, seltener in kurzen rhombischen Säulen oder in Tafeln krystallisirt, drusenförmig eingewachsen, hat 5·5 bis 5·8 spec. Gew., schmilzt leicht auf Kohle in der Oxydationsflamme, löst sich in heisser Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel.

Kupfersulfür entsteht beim Erhitzen von Kupferblech in Schwefeldampf unter Feuererscheinung (S. 576); beim Zusammenreiben von fein vertheiltem Kupfer mit Schwefel (4 : 1) unter Erwärmung, beim Erhitzen von mit Schwefelpulver geschichteten Kupferplatten im bedeckten Tiegel, beim Glühen eines Gemenges von Kupferoxyd und überschüssigem Schwefel für sich, oder beim Erhitzen von Kupferoxydul, -oxyd, -sulfid, -sulfat und andern Kupfersalzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom (S. 570). Ferner bildet es sich beim Weissglühen von Kupfersulfat im Kohlentiegel ( $2 \text{CuSO}_4 + 3 \text{C} = \text{CuS} + \text{SO}_2 + 3 \text{CO}_2$ ), bei starkem Glühen von Kupfersulfid ( $2 \text{CuS} = \text{CuS} + \text{S}$ ), beim Einleiten von Wasserstoffsulfid in eine Lösung von Kupferchlorür. Beim Zusammentreffen von Wasserstoffsulfidgas mit Kupferchlorürdampf in hoher Temperatur wird es krystallisirt erhalten (Durocher), besonders aber, wenn Ammoniumsulfid oder Ammoniumhydrosulfid auf Kupferblech, -späne oder -pulver einwirkt, wobei Wasserstoffgas entweicht, Ammoniak resp. Ammoniumsulfid gelöst bleiben (Heumann, Merz und Weith, Priwoznik):



Das künstlich dargestellte Kupfersulfür ist eine schwarze, dichte Masse von 5·97 spec. Gew. (Karsten), krystallisirt in



Octaedern, wird durch Wasserdampf erst in Weissgluth zu Metall reducirt (Regnault), löst sich unter Abscheidung von Kupfersulfid in kalter, unter Abscheidung von Schwefel in heisser Salpetersäure, wird beim Zusammenschmelzen mit etwa 75 Proc. Salpeter zu Kupfer reducirt, während Kaliumsulfat entsteht (Berthier).

Kupfersulfid,  $\text{CuS}$ , findet sich in der Natur als Kupferindig, ist mit Eisensulfür resp. -sulfid im Kupferkies und Buntkupfererz. Kupferindig (Covellit) kommt selten vor, ist bei Salzburg, am Vesuv, in Bolivia gefunden, erscheint selten hexagonal krystallisirt, sondern meist derb, eingesprengt, ist dunkelindigblau, glänzend, undurchsichtig, hat 4.6 spec. Gew., brennt beim Erhitzen vor dem Löthrohr mit blauer Flamme, schmilzt auf Kohle erhitzt unter Spritzen, löst sich in Salpetersäure.

Aus Kupferoxydsalzlösungen wird durch Wasserstoffsulfid kein Kupfersulfid, sondern nach J. Thomson ein Kupfersulfürsulfid neben Schwefel ausgeschieden (S. 555); Kupfersulfid entsteht aber beim Digeriren von Kupfersulfür mit kalter concentrirter Salpetersäure, ferner beim Digeriren von Schwefelmilch mit einer schweflige Säure enthaltenden Kupfersulfatlösung (Parkmann); es wird dem Kupferindig in Farbe gleich, wenn das Sulfür mit Schwefel nicht über den Siedpunkt des letzteren erhitzt wird, oder 5 Th. Kupferpulver mit 2 Th. Schwefel so schwach erwärmt werden, dass der überschüssige Schwefel eben sublimirt, überschüssiger Schwefel wird durch Kochen mit Kalilauge entfernt. Es oxydirt sich im feuchten Zustande leicht an der Luft zu Sulfat, wird im Wasserstoffgasstrome geglüht Sulfür, löst sich unter Abscheidung von Schwefel in Salpetersäure, ganz in Kaliumcyanid- und Alkalihydrocarbonatlösungen, nicht in Alkalisulfidlösungen.

## Wismuth. Bismuthum.

III. v.  
Bi. 210.

Das Wismuth gleicht in seiner Valenz, seinen chemischen Eigenschaften und dem chemischen Verhalten seiner Verbindungen so sehr dem Antimon, Arsen, Phosphor und Stickstoff, dass es ebenso gut wie diese zu den Nichtmetallen, als zu den Metallen gestellt werden könnte. Allein der Umstand, dass es nicht wie jene Nichtmetalle Wasserstoffverbindungen bildet, lässt seine Stellung zu den Metallen als gerechtfertigt erscheinen.

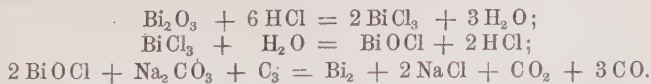
Im 13. Jahrhundert wurden metallglänzende erzführende Mineralien, namentlich die jetzt als Kiese bezeichneten Erze, Marcasite genannt. Dieser Name ist lange und bis in die neuere Zeit dem Wismuth gegeben worden, allein das berechtigt nicht zu dem Schluss, dass es schon damals bekannt gewesen ist. Sicher wird vielmehr seiner erst im 15. Jahrh. von Basilius Valentinus gedacht, als eines metallischen Körpers, den er zwischen das Zinn und Eisen stellte und als einen Bastard des Zinns ansah. Im folgenden Jahrhundert zählte Paracelsus den „Wissmat“ zu den Halbmetallen. Agricola aber hielt das „Bisemuthum“ oder „Plumbum cinereum“ für ein wahres Metall, das man dem Zinn zusetze. Noch 1600 wurde es von Libavius mit Antimon, 1675 von N. Lemery mit Zink verwechselt, letzterer meinte 1698, dass es durch Schmelzen von unreinem Zinn mit Weinstein und Salpeter bereitet werden könne, und diese Ansicht erhielt sich, bis Pott 1739 die eigenthümlichen Eigenschaften des Metalls und Bergman seine Reactionen als die eines besondern Metalls kennen lehrten. Mehrere Chemiker lehrten Ende des vorigen und zu Anfang dieses Jahrhunderts Verbindungen des Metalles darstellen, namentlich Davy, Geofroy d. J., später Stromeyer, Schneider, eine grosse Zahl derselben ist bekannt, jedoch nur wenige finden in der Medicin und Pharmacie Verwendung.

Wismuth kommt verhältnissmässig wenig in der Natur vor, findet sich hauptsächlich gediegen bei Schneeberg im sächsischen Erzgebirge, in Peru, Chile und Australien auf Kobalt- und Silbergängen im Granit, Gneis, Glimmerschiefer, im Uebergangs- und Kupferschiefergebirge; ausserdem findet es sich als Wismuthocker,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , im Fichtelgebirge, in Quarzgängen bei Meymac im franz. Dep. Corrèze neben Wismuth und Wismuthglanz,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; letzterer kommt stellenweis in Schweden und Norwegen, Cornwall, Bolivia vor. Sehr selten sind Tellurwismuth,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; Schwefeltellurwismuth (Tetradymit),  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $2\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; Bismutit (Wismuthspath),  $3(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ,  $2\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ ; Bleibismutit,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ; Kupferwismuthglanz,  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ ; Wismuthkupferblende,  $\text{Cu}_6\text{Bi}_2\text{S}_6$  u. a. In den Anden finden sich Wismutherze, unter andern kommt ein 5 Proc. Tellur enthaltendes Wismuth auf  $\frac{2}{3}$  der Höhe des 8330 m hohen Illampu in Peru vor und ein antimonhaltiges Wismuthsulfid auf einer Kuppe des 6330 m hohen Chovolque in Bolivia. Spurenweis findet sich Wismuth in Blei- und Silbererzen, denn es ist in fast allem daraus gewonnenen Silber enthalten.

Lockyer hat 1878 durch spectralanalytische Sonnenbeobachtungen auch Wismuth in der Sonne gefunden.

Da das Wismuth meist gediegen vorkommt, so ist seine Gewinnung ziemlich einfach, zumal es bei seinem niedrigen Schmelzpunkt sich aus der Gangart leicht ausschmelzen lässt. Früher bediente man sich dazu im sächsischen Erzgebirge der Saigeröfen. Die 4 bis 12 Proc. Wismuth enthaltenden kobalthaltigen Erze von Schneeberg wurden in haselnußgrosse Stücke zerschlagen, in etwas geneigt im Ofen liegende eiserne Röhren eingetragen und diese in Kohlenfeuer erhitzt, wobei das ausschmelzende Wismuth in untergestellte eiserne Näpfe floss, in denen sich etwas Kohlenpulver befand, welches das flüssige Wismuth bedeckte und seine Oxydation an der Luft verhütete. Hierbei wurde jedoch nur ein Theil des in den Erzen vorkommenden gediegenen Wismuths gewonnen; die in den Röhren bleibenden Rückstände aber wurden auf Smalte (Kobaltsilicate) verarbeitet und dabei auch das übrige Wismuth erhalten. Jetzt werden die Erze gleich, ohne sie einem Aussaigerungsprocess zu unterwerfen, auf Wismuth und Kobaltverbindungen verarbeitet. Sie werden geröstet in den Häfen der Smalteöfen unter Zusatz von Eisen, Kohlen und Schlacken verschmolzen, wobei das beim Rösten der Erze aus allen Wismuthverbindungen und dem Wismuth selbst entstandene Oxyd durch Eisen und Kohle zu Metall reducirt wird, das sich unter einer zuerst erstarrenden Schicht von Kobaltspeise flüssig ansammelt und abgelassen wird. Dies so erhaltene Rohwismuth, welches nur geringe Mengen Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Silber und Arsen enthält, wird zur Reinigung auf einer schwach geneigten Eisenplatte im Holzfeuer langsam niedergeschmolzen, seine Verunreinigungen bleiben auf der Platte als Gekrätz liegen und das Arsen verdampft, während fast reines Raffinawismuth abfließt; man lässt es in halbkugelförmige, eiserne Formen fließen und erhält nach dem Erkalten 11 bis 12 Kg schwere Brode, die in den Handel gebracht werden.

In Freiberg wird aus wismuth- und silberhaltigen Bleierzen ein wismuth- und silberhaltiges Blei gewonnen, aus diesem beim Abtreiben ein wismuthhaltiges Silber; beim Feinbrennen desselben wird sein Wismuth in Oxyd verwandelt, dies zieht sich in den Mergelheerd des Ofens und die Testasche. Letztere enthält bis 10 und mehr Procent Wismuth. Zu seiner Gewinnung wird die Testasche mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Auszug, eine Wismuthchloridlösung, mit Wasser vermischt, bis sie sich durch ausscheidendes basisches Chlorid zu trüben beginnt und dann die durch Absetzen geklärte Lösung mit hinreichenden Mengen Wasser vermischt, damit sich das gelöste Chlorid ganz als basisches Chlorid ausscheidet. Dies wird gesammelt, getrocknet, mit Soda, Kohle und Schlacken in eisernen Tiegeln geschmolzen, das dabei reducirte Wismuth in Barrenformen gegossen und in Barren in den Handel gebracht:



In ähnlicher Weise, auf nassem Wege, gewinnt man bei Altenberg in Belgien etwas Wismuth aus gerösteten Zinnerzen, in Frankreich aus den bei Meymac im Dep. Corrèze vorkommenden Wismutherzen (s. oben); nur wird hier aus den erhaltenen Auszügen das basische Wismuthchlorid abgeschieden und in dünne Lagen auf Eisenblech ausgebreitet, wobei das Eisen in Chlorür übergeht und fein vertheiltes Wismuth entsteht, das gesammelt unter einer Schicht Kohlenpulver zusammengeschmolzen wird (Valenciennes).

Die gesammte Wismuth-Production in Europa beträgt jetzt jährlich circa 700 Ctr., davon lieferten die sächsischen Blaufarbenwerke bei Schneeberg, Freiberg und Annaberg 1877 allein

638 Ctr. im Werth von 403908 Mark; seit 1869 kommt auch von Bolivia und Peru Wismuth auf den Londoner Markt.

Eine Reinigung bedarf wenigstens das fast ganz reine sächsische Wismuth für seine pharmaceutische Verwendung nicht, wohl aber das von Peru und Schweden in den Handel gebrachte, welches einige fremde Metalle, Schwefel, auch zuweilen Arsen enthält. Bei der Reinigung sucht man die fremden Metalle zu oxydiren und ihre Oxyde in Schlacken überzuführen, Schwefel und Arsen auch zum Theil oxydirt zu verflüchtigen. Das unreine Wismuth wird gepulvert mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts eines Gemenges von trockenem Kochsalz und Salpeter (1:1) gemengt in einen nahe zum Glühen erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Nachdem die Mischung geschmolzen ist, wird sie mit einem Thonpfeifenstiel zuweilen umgerührt, um möglichste Berührung des Metalls mit dem Salzgemenge herbeizuführen. Der schmelzende Salpeter giebt seinen Sauerstoff vorzugsweise an die fremden Metalle ab und ihre Oxyde gehen in die Salzmasse über, unter der sich reines Wismuth ansammelt, das Kochsalz dient nur dazu die Berührung des Salpeters mit dem Metall zu fördern. Nach einiger Zeit wird dann der Tiegel aus dem Feuer genommen, nach dem Erkalten zerschlagen und das Metall von der Salzmasse getrennt, die bei einem Schwefelgehalt des angewandten Wismuths auch Kaliumsulfat enthalten wird.

Sehr brauchbar ist die von Biltz angegebene Methode, wonach man das Metall in einer flachen, dünnen eisernen Schale schmilzt, soviel Kalium- oder Natriumhydroxyd zusetzt, dass es nach dem Schmelzen das Metall vollständig bedeckt, dann die Hälfte vom Gewicht des Alkalihydroxyds Salpeter zufügt und unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel eine Stunde lang so stark erhitzt, dass das Metall sogleich Regenbogenfarben zeigt, wenn es stellenweis von der Schlacke frei gelegt wird. Nach dem Erkalten wird die etwas Wismuthoxyd enthaltende Schlacke von dem Metall getrennt, letzteres zerkleinert mit Wasser ausgekocht und die erhaltene Lösung zum Lösen der Schlacke verwendet, wobei das in derselben enthaltende Wismuthoxyd arsenfrei wieder gewonnen wird. Durch den Zusatz von Alkalihydroxyd wird die Oxydation und Aufnahme des Arsens sehr befördert.

Statt des Salpeters empfiehlt Türach ein Gemenge von Kaliumchlorat mit 2 bis 5 Proc. Soda anzuwenden, das Metall unter einer Decke desselben zu schmelzen, wobei reines, namentlich absolut arsenfreies Wismuth erhalten wird. — Nach Mehu wird das Wismuth in einem eisernen Kessel mit grosser Oberfläche weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so dass sich etwa



$\frac{1}{4}$  desselben oxydirt, vorhandenes Arsen als solches oder als Trioxyd sublimirt, theilweis auch Schwefel als Schwefeldioxyd entweicht. Nach dem Erkalten wird die ganze Masse gepulvert, etwa  $\frac{1}{4}$  vom Gewicht des ursprünglichen Metalls an Kaliumcarbonat, Kohle und trockne Seife zugesetzt, das Ganze in einen Tiegel gebracht mit Holzkohlenpulver bedeckt eine Stunde lang rothglühend erhalten, dann erkalten gelassen. Da das ausgeschiedene, zum Theil durch die Kohle wieder aus dem Oxyd reducirte Wismuth noch kaliumhaltig ist, so wird es noch einmal an der Luft geschmolzen, wobei sich das Kalium oxydirt und reines Metall hinterbleibt. — Wird Wismuth bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, dazu 4·5 Proc. Kaliumcyanid und 1·7 Proc. Schwefel gesetzt, das Ganze unter Umrühren eine Viertelstunde lang stärker erhitzt, so werden etwa vorhandenes Blei, Kupfer und Arsen als Sulfüre ausgeschieden, das Wismuth wird gereinigt, aber nicht angegriffen (Flückiger).

Wismuth ist ein weisses, röthlich schimmerndes, stark glänzendes, hartes, sehr sprödes Metall von 9·823 spec. Gew. bei 12°, kommt in grossen Bruchstücken im Handel vor, welche grossblättrig krystallinisch sind. Seine spec. Wärme bestimmte Regnault zu 0·3084, es schmilzt bei 268·3° (v. Riemsdyk), 270° (Person), siedet zwischen 1090 bis 1450° (Carnelley und Williams), dehnt sich beim Erstarren stark aus, krystallisirt leicht. Lässt man eine grosse Menge geschmolzenes reines Wismuth in einem bedeckten hessischen Tiegel langsam erkalten, bis seine Oberfläche zu erstarren beginnt, stösst sie dann durch und giesst den noch flüssigen Theil des Metalls aus, so finden sich an den Tiegelwandungen grosse Krystalle, dem Würfel fast gleich kommende, sehr stumpfe Rhomboëder, welche sich rasch an der Luft oberflächlich oxydiren und in Folge dessen bunt irisiren. In sehr hoher Temperatur lässt es sich im Wasserstoffgasstrom destilliren, es verdampft ferner, wenn es der Einwirkung eines durch 600 Bunsen'sche Elemente erzeugten elektrischen Stromes ausgesetzt wird (Despretz).

An der Luft läuft das Wismuth in Folge einer Oxydation oberflächlich an, rascher beim Schmelzen unter Luftzutritt, wobei es in Rothgluth, wenn rein, sich schnell mit einem grünen oder goldgelben, wenn unrein, mit einem rothvioletten oder blauen Ueberzug bedeckt, bei Entfernung desselben sich immer mehr, allmählig ganz oxydirt. Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber Wasserdampf, wenn er über das rothglühende Metall fortstreicht. Es ist ein guter Leiter für Elektrizität, aber der schlechteste Wärmeleiter unter den Metallen.

Das natürlich vorkommende Wismuth ist oft arsenhaltig, röthlichweiss bis grau, gelb, braun, bunt angelaufen, krystallisirt in Rhomboëdern, aber verzerrt, baunförmig, federartig, gestriekt, kommt meistens derb und eingesprengt vor. Seine Lösung in concentrirter Salpetersäure scheidet auf Wasserzusatz basisches Salz aus.

Zu erkennen ist Wismuth ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an einem, von Oxyd gebildeten Beschlag, den es beim Erhitzen in der Oxydationsflamme auf Kohle giebt, der so lange er warm ist dunkelorange-farben, nach dem Erkalten citronengelb und in dünnen Lagen bläulichweiss, immerhin warm oder kalt dunkler als der des Bleis aussieht und in der Reductionsflamme verschwindet (S. 395). Werden Wismuthverbindungen auf einem Asbestfaden in dem oberen Reductionsraum einer Bunsen'schen Brenner-Flamme erhitzt, so setzt sich auf ein hineingehaltenes und mit Wasser gekühltes Porcellanschälchen metallisches Wismuth als brauner bis schwarzer Ueberzug ab, der sich in kalter verdünnter Salpetersäure langsam löst. Erhitzt man sie auf einem Kohlenstäbchen, so erhält man spröde Metallkörner, deren Lösung in Salpetersäure mit Zinnchlorür auf Zusatz von Natriumhydroxyd schwarzen Niederschlag von Wismuthoxydul giebt (Bunsen). Werden die Wismuthverbindungen für sich oder mit Soda gemengt auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, so geben sie auch spröde Metallkörner, die in der Oxydationsflamme wieder gelben Beschlag liefern. Kleine Mengen jeder Wismuthverbindung werden an einem schönen scharlachrothen Beschlag von Wismuthjodid erkannt, der sich auf der Kohle abscheidet, auf der die Substanz mit einem Gemenge von gleichviel Kaliumjodid und Schwefel gemischt in der Löthrohrflamme erhitzt wird (v. Kobell). Beim Zusammenschmelzen mit Borax geben die Wismuthverbindungen bei nicht zu kleinen Mengen eine in der Hitze gelblichrothe, beim Erkalten opalartige, in der Reductionsflamme grau und trübe werdende Perle, beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsalz wird die Perle in der Hitze gelb, nach dem Erkalten farblos. Das elektrische Funkenspectrum von Wismuth zeigt eine grosse Anzahl glänzender Linien im Grün, eine feine und eine stärkere Linie im Roth und eine schwache im Orange (Masson).

Aus Wismuthoxydsalzlösungen, welche stets sauer reagiren, fällt Wasser weisse basische Wismuthsalze oder neutrale Bismuthylsalze (s. unten), die in Säuren sich wieder als Wismuthsalze lösen, daher in sehr sauren Lösungen nicht entstehen, nur Weinsäure hindert die Fällung nicht (Unterschied von Antimon), es fällt z. B. aus Wismuthnitratlösung auf Zusatz von vielem Wasser weisses Bismuthylnitrat:



Alkalihydroxyd, Ammoniak fällen aus Wismuthoxydsalzlösungen weisses, im Ueberschuss der Reagentien unlösliches Wismuthhydroxyd, auch bei Gegenwart von Weinsäure  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KOH} = \text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{KNO}_3$ ; Alkalicarbonat und -hydrocarbonat, auch Ammoniumcarbonat: Weisses, im Ueberschuss der Reagentien unlösliches Bismuthylcarbonat  $4\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{BiO})_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O} + 12\text{NaNO}_3 + 4\text{CO}_2$ ; Kaliumchromat fällt voluminöses, beim Stehen krystallinisch werdendes gelbrothes Wismuthkaliumchromat,  $\text{Bi}_2\text{K}_2(\text{CrO}_4)_4$ , dem siedendes Wasser Kaliumdichromat entzieht, während basisches Wismuthchromat,  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{O}$ , hinterbleibt; Kaliumdichromat fällt orangeröthes, krystallinisches oder schuppiges Wismuthkaliumchromat, das wie das vorige zusammengesetzt ist (Preis u. Raymann); beide Chromate sind in verdünnter Salpetersäure löslich, in Natronlauge un-

löslich (Unterschied von Bleichromat) (S. 396); Wasserstoffsulfid und Ammoniumhydrosulfid: Schwarzes, in Salpetersäure lösliches, in Ammoniumhydrosulfid unlösliches Wismuthsulfid ( $2 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{ H}_2\text{S} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6 \text{ HNO}_3$ ); Kaliumjodid: Braunes, im Ueberschuss des Reagens lösliches Wismuthjodid; Kaliumcyanid: Weisses, im Ueberschuss des Reagens unlösliches, in Säuren lösliches Wismuthcyanid; Kaliumferrocyanür weissen, bald olivengrün werdenden, Kaliumferricyanid gelbbraunen Niederschlag, die beide in Säuren löslich sind; Bariumcarbonat: Weisses Bismuthylcarbonat, schon bei gewöhnlicher Temperatur; Zink, Cadmium, Kupfer: Metallisches Wismuth als schwammige, schwarzgraue Masse ( $2 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{ Zn} = \text{Bi}_2 + 3 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ ).

Wismuthoxydsalze können durch ihr Verhalten gegen Wasser, besonders wenn es etwas Salzsäure oder Alkalichlorid enthält, von anderen Metallsalzen unterschieden werden, das Wismuth speciell von Zink durch die Fällung seines Sulfids aus sauren Lösungen und die Unlöslichkeit seines Hydroxyds in Natronlauge, von Blei ebenfalls durch die Unlöslichkeit seines Hydroxyds in Natronlauge, sowie durch die Löslichkeit des Wismuthkaliumchromats in Salpetersäure und dessen Unlöslichkeit in Natronlauge, auch dadurch, dass Wismuthlösungen durch Schwefelsäure nicht gefällt werden und die in der Löthrohrflamme auf Kohle reducirten Wismuthkügelchen spröde, nicht wie Bleikügelchen dehnbar und schneidbar sind; von Silber unterscheidet sich Wismuth durch die Farbe seines Jodids und die Unlöslichkeit seines Cyanids in Kaliumcyanidlösung, von Quecksilber durch die Löslichkeit seines Sulfids in Salpetersäure, von Cadmium durch die Farbe seines Sulfids und des beim Erhitzen auf Kohle entstehenden Beschlages.

Zur quantitativen Bestimmung des Wismuths wird es in Oxyd oder Sulfid, seltener in Arsenat übergeführt und aus deren Menge die des Wismuths berechnet, oder es wird als Metall abgeschieden und dies gewogen.

Als Oxyd ist es in allen Wismuthsalzen von in der Hitze leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren und organischen Säuren zu bestimmen. Eine gewogene Menge der ersteren Salze erhitzt man in einem gewogenen Porcellantiegel zuerst mässig, allmählig stärker, glüht zuletzt, bis das Gewicht des Tiegels constant bleibt. Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des zurückgebliebenen Wismuthoxyds,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , von denen 100 Th. = 89.72 Th. Wismuth entsprechen. Von Wismuthsalzen organischer Säuren stellt man das Oxyd wie aus den entsprechenden Kupferverbindungen dar, siehe S. 550. Aus Wismuthverbindungen, welche sich in Salpetersäure lösen, lässt sich das Oxyd darstellen, wenn man solche Lösung einer gewogenen Menge Salz bei nicht zu grosser Concentration mit Ammoniumcarbonat mischt, dabei einen irgend bedeutenden Ueberschuss des letzteren vermeidet, die Mischung längere Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, das gefällte Bismuthylcarbonat abfiltrirt, nach dem Auswaschen trocknet und in einem gewogenen Porcellantiegel glüht (Verfahren wie beim Glühen des Bleicarbonats S. 397). Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass wenn aus einer Salzsäure oder Schwefelsäure enthaltenden Lösung selbst durch überschüssiges Ammoniumcarbonat ein sulfat- und chloridhaltiges Bismuthylcarbonat niederfällt, in diesem Falle die Bestimmung nicht genau werden würde.

Als Sulfid ist das Wismuth in allen Verbindungen zu bestimmen, welche ausser Wismuth nicht andere durch Wasserstoffsulfid fällbare Metalle enthalten. Man leitet in die verdünnte salpetersaure Lösung einer gewogenen Menge der Verbindung Wasserstoffsulfidgas bis zur Sättigung ein, setzt dem zum Verdünnen dienenden Wasser etwas Essigsäure zu, damit kein Bismuthylsalz abscheidet, lässt das gefällte Wismuthsulfid erst absetzen, filtrirt es ab während die Flüssigkeit noch stark nach Wasserstoffsulfid riecht, wäscht es mit wasserstoffsulfidhaltigem Wasser aus und behandelt es, weil ihm gewöhnlich etwas



Schwefel beigemengt ist, mit reinem Kohlenstoffsulfid wie das Quecksilbersulfid bei der Quecksilberbestimmung (S. 492). Das auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelte Sulfid wird bei 100° getrocknet, wobei zu berücksichtigen ist, dass das Filter anfangs an Gewicht abnimmt, weil Wasser verdampft, später an Gewicht wieder zunimmt, weil das Sulfid Sauerstoff aufnimmt; man betrachtet daher das bei wiederholten Wägungen erhaltene niedrigste Gewicht als das richtige und berechnet darnach: Gewicht des Filters mit Inhalt — Gewicht des Filters = Gewicht des Wismuthsulfids,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , von dem 100 Th. = 81.39 Th. Bi entsprechen.

Um das Wismuth als Metall zu bestimmen, wird eine gewogene Menge seines Oxyds, Sulfids oder auch basischen Chlorids in einem Porcellantiegel mit etwa der fünffachen Menge Kaliumcyanid einige Zeit geschmolzen. Die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser übergossen. das in kleinen Körnern ungelöst bleibende Wismuth auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, erst mit Wasser, dann mit Weingeist abgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen: Gewicht des Filters mit Inhalt — Gewicht des Filters = Gewicht des Wismuths.

Zu prüfen ist das Wismuth auf fremde Metalle, Schwefel und Arsen. Reines, höchstens etwas silberhaltiges Wismuth erstarrt nach dem Schmelzen auf einer kalten Platte ausgegossen mit gleichmässiger Oberfläche; sind ihm aber ausser Silber andere Metalle, ist ihm auch nur etwas Schwefel beigemengt, so drängen sich während seines Erstarrens zahlreiche Wismuthkugeln hervor, weil die Legirungen des Wismuths und seine Schwefelverbindungen früher erstarren, als reines oder silberhaltiges Wismuth, und letzteres, so lange es flüssig ist, aus der Masse herausdrängen, weil sie sich beim Erstarren ausdehnen (Schneider). Bei einem Arsengehalt riecht es beim Erhitzen in der Löthrohrflamme auf Kohle knoblauchartig; wird die Lösung des Metalls in Salpetersäure mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt, so fallen ausser Wismuthsulfid auch Arsen und mehrere andere Metalle als Sulfide nieder: Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Ammoniumhydrosulfidlösung erwärmt, filtrirt, die von ungelöst gebliebenen Sulfiden abfiltrirte Lösung mit Salzsäure übersättigt, wobei sich bei Gegenwart von Arsen gelbes Arsentrisulfid ausscheiden wird; das ungelöst gebliebene Sulfid aber wird in nicht zu concentrirter und nur wenig überschüssiger Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird bei Anwesenheit von Blei auf Zusatz von 1, Vol. Weingeist und einem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure (1:5) weisses Bleisulfat ausscheiden, event. nach dem Abfiltriren desselben bei Gegenwart von Silber auf Zusatz von etwas Salzsäure weisses, flockiges Silberchlorid geben, und event. filtrirt, mit überschüssigem Ammoniak versetzt weisses Wismuthhydroxyd ausscheiden, das bei Gegenwart von Kupfer in blau gefärbter Lösung suspendirt sein würde. Auf Tellur und Thallium (welche in amerikanischem Wismuth vorgekommen sind): Die Lösung des Wismuths in heisser concentrirter Schwefelsäure giebt mit Wasser vermischet einen Niederschlag von Bismuthylsulfat event. Tellur; beim Trocknen desselben an der Luft wird das Tellur zu Tellurdioxyd verwandelt, dies wird in Salzsäure als tellurige Säure gelöst und aus der Lösung durch schwellige Säure das Tellur in grauen Flocken gefällt. Die von dem Tellur und Bismuthylsulfat abfiltrirte Schwefelsäure wird durch Wasserstoffsulfidgas von Wismuth befreit, concentrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Kaliumjodid vermischet: Bei Gegenwart von Thallium scheidet sich gelbes Thalliumjodür aus. Auf Schwefel: Er bleibt beim Lösen des Wismuths in Salpetersäure zum Theil ungelöst, geht aber theilweis als Sulfat in Lösung, so dass dieselbe durch Bariumchlorid getrübt wird.

Anwendung findet Wismuth zur Darstellung einiger phar-



maceutischer Präparate, einer weissen Schminke, hauptsächlich aber zur Bereitung von Legirungen.

Verbindungen des Wismuths. Sie zeigen grosse Aehnlichkeit in ihrer Zusammensetzung mit denen des Antimons, doch macht sich zwischen ihnen schon dadurch ein Unterschied bemerkbar, dass wohl eine Wasserstoffverbindung des Antimons, aber bis jetzt keine des Wismuths bekannt ist. Leicht und direct vereinigt sich Wismuth in erhöhter Temperatur mit Chlor, Jod, Brom, auch mit Sauerstoff, Schwefel und Selen, dagegen selbst im geschmolzenen Zustande nicht mit Phosphor, und mit Arsen nur beim Zusammenschmelzen unter einer Boraxdecke; das entstehende Wismutharsenür,  $\text{Bi}_3\text{As}_4$ , verliert beim Erhitzen für sich leicht wieder Arsen. Lebhaft wird das Wismuth beim Zusammenschmelzen mit Salpeter oder Kaliumchlorat oxydirt. Unter Bildung von Salzen löst es sich in einigen Säuren, freilich nicht in Salzsäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber in heisser concentrirter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung, leicht in Salpetersäure und Königswasser. Seine Lösung in Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. wird unterbrochen, sobald es mit einem Platinblech berührt wird und mit ihm in Berührung bleibt, es ist dadurch passiv geworden; sobald aber das Platinblech von ihm wieder entfernt wird, löst es sich wieder lebhaft in der Säure (s. Passivität des Eisens).

Sehr leicht lässt sich Wismuth mit anderen Metallen zusammenschmelzen und da es die Eigenschaft besitzt, den Schmelzpunkt solcher Metalle, namentlich den des Zinns und Bleis, bedeutend zu erniedrigen, so bildet es mit ihnen leicht flüssige Legirungen, deren Schmelzpunkt durch Abänderung der Mengenverhältnisse sich erhöhen oder erniedrigen lässt.

Einige wismuthhaltige Legirungen sind schon beim Cadmium S. 376 und Blei S. 401 angeführt, andere sind noch hinzuzufügen, z. B. Newton's Metall: 8 Bi, 5 Pb, 3 Sn, schmilzt bei  $94\cdot5^\circ$ ; Rose's Metall: 2 Bi, 1 Pb, 1 Sn, schmilzt bei  $93\cdot7^\circ$ ; Lichtenberg's Metall: 5 Bi, 3 Pb, 2 Sn, schmilzt bei  $91\cdot6^\circ$ ; Wood's Metall: 4 Bi, 2 Pb, 1 Sn, 1 Cd, schmilzt bei  $60\cdot5^\circ$ . Solche Legirungen, deren Schmelzpunkt durch Zusatz von Quecksilber noch weiter erniedrigt werden kann, dienen zum Abklatschen von Holzschnitten, Druckformen und Stereotypplatten, und eignen sich besonders deshalb dazu, weil sie sich beim Erstarren stark ausdehnen und in die feinsten Vertiefungen des Holzschnittes eindringen. Aehnliche Legirungen braucht man zu Metallbädern, um darin Stahl anzulassen, als Schnellloth zum Löthen unter heissem Wasser, zur Anfertigung von Platten für Dampfkessel als Sicherheitsverschluss, da, sobald der überhitzte Dampf die ihrem Schmelzpunkt entsprechende Temperatur erreicht hat, die Platte schmilzt und dem Dampf den Austritt gestattet.

Mit Chlor verbindet sich Wismuth direct zu

$\text{Bi}_2\text{Cl}_3$  Wismuthchlorür.  $\text{BiCl}_3$  Wismuthchlorid.

Wismuthchlorür (Wismuthdichlorid),  $\text{Bi}_2\text{Cl}_4 = \begin{matrix} \text{Bi} = \text{Cl}_2 \\ | \\ \text{Bi} = \text{Cl}_2 \end{matrix}$ ,

entsteht bei langsamem Ueberleiten von Chlor über geschmolzenes Metall, bei mehrstündigem Erhitzen von fein vertheiltem Wismuth mit Quecksilberchlorür in Röhren auf 230 bis 250° ( $2\text{HgCl}_2 + \text{Bi}_2 = \text{Bi}_2\text{Cl}_4 + 4\text{Hg}$ ) [Schneider], auch beim Zusammenschmelzen von Wismuthchlorid mit Wismuth und anderen Metallen, wie Zink, Zinn u. a. ( $4\text{BiCl}_3 + \text{Bi}_2 = 3\text{Bi}_2\text{Cl}_4$ ) [Weber], sowie beim Erhitzen des Chlorids im Wasserstoffstrom (Muir). Schwarze, krystallinische, hygroskopische Masse, die beim Erhitzen an der Luft sich in Wismuth, Wismuthchlorid und eine weisse krystallinische Oxyverbindung,  $\text{Bi}_4\text{Cl}_2\text{O}_3 = \text{Bi}_2\text{Cl}_4 + 3\text{Bi}_2\text{O}_2$  zersetzt. Beim Einwirken von mehr Chlor geht das Chlorür in

Wismuthchlorid (Wismuthtrichlorid),  $\text{BiCl}_3$ , über. Es entsteht auch beim Verbrennen von Wismuthpulver in überschüssigem Chlorgas, beim Erhitzen eines Gemenges von Wismuthpulver und Quecksilberchlorid neben Quecksilberchlorür ( $\text{Bi}_2 + 6\text{HgCl}_2 = 2\text{BiCl}_3 + 3\text{HgCl}_2$ ), und geht beim Destilliren einer concentrirten Lösung von Wismuthoxyd in Salzsäure in die Vorlage über, nachdem zuerst Wasser entwich ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ). Weisse, körnige, hygroskopische, beim Erhitzen leicht schmelzende und verdampfende Masse, deren schwerer Dampf beim Abkühlen sich zu schönen Krystallen condensirt; diese schmelzen bei 225 bis 230°, werden beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Chlorür reducirt ( $2\text{BiCl}_3 + \text{H}_2 = \text{Bi}_2\text{Cl}_4 + 2\text{HCl}$ ) [Muir].

Es giebt mit wenig Wasser eine klare, syrupartige Lösung, mehr Wasser zersetzt es unter Abscheidung von Wismuthoxychlorid,  $\text{BiOCl}$ , das entsprechend dem aus Antimontrichlorid durch Wasser entstehenden Antimonylechlorür,  $\text{SbOCl}$ , =  $\text{SbO}.\text{Cl}$ , als Bismuthylechlorür, eine Verbindung des einwerthigen Radikals Bismuthyl,  $\text{BiO}$ , mit Chlor angesehen werden kann ( $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{BiO}.\text{Cl} + 2\text{HCl}$ ). Es ist ein blendend weisses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich leicht in Säuren löst, bei Luftabschluss erhitzt sich gelb färbt, aber unzersetzt schmilzt, bei Luftzutritt erhitzt aber unter Chlorverlust Sauerstoff aufnimmt. In Salzsäure löst sich Wismuthchlorid leicht, die Lösung hinterlässt beim Verdampfen weisse Nadeln eines Wasserstoffwismuthchlorids,  $\text{BiCl}_3, 2\text{HCl}$ , mit Alkalichloriden und Ammoniumchlorid bildet es entsprechende Doppelchloride (Jacquelain); mit Ammoniakgas, welches von trockenem Wismuthchlorid leicht aufgenommen wird, giebt es

drei Verbindungen, welche gleichzeitig entstehen und verschiedenen Ammoniakgehalt besitzen (Déchérain).

Mit Jod, Brom, Fluor geht Wismuth je eine Verbindung ein, welche dem Wismuthchlorid in Zusammensetzung und Bildung gleichen. Wismuthjodid,  $\text{BiJ}_3$ , durch Erhitzen von mit Jod gemischtem Metallpulver in einer Retorte, oder durch Ueberleiten von Joddampf über mit Sand gemengtes Wismuthpulver in erhitzten Röhren gebildet, sublimirt in grauschwarzen, metallisch glänzenden Tafeln, die nicht durch kaltes, wohl aber durch siedendes Wasser in ein kupferrothes, krystallinisches, unlösliches Oxyjodid oder Bismuthyljodür,  $\text{BiO.J}$ , zersetzt werden; es löst sich in Jodwasserstoffsäure, die Lösung giebt nach genügender Concentration eine in rhombischen Pyramiden krystallisirende Verbindung,  $\text{BiJ}_3$ , H.J.  $4\text{H}_2\text{O}$  (Weber). — Wismuthbromid,  $\text{BiBr}_3$ , destillirt bei der sehr energischen Einwirkung von Bromdampf auf gepulvertes Wismuth als rothe Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu grossen, flachen, glänzenden, goldgelben, bei 210 bis 215° schmelzenden Krystallen erstarrt (Muir); durch Wasserstoff wird es theilweis zu Metall reducirt, durch Wasser augenblicklich unter Abscheidung von weissem, unlöslichen Oxybromid oder Bismuthylbromür,  $\text{BiO.Br}$ , zersetzt, mit Alkalibromiden giebt es Doppelbromide, mit Ammoniakgas mehrere Verbindungen wie das Chlorid. Schmilzt man das Bromid mit der Hälfte des darin schon enthaltenen Wismuths zusammen, so erhält man eine braune Masse, die erkaltend krystallisirt und wahrscheinlich Wismuthbromür,  $\text{Bi}_2\text{Br}_3$ , ist, von Salzsäure unter Abscheidung von Wismuth in Bromid verwandelt wird (Weber). — Wismuthfluorid,  $\text{BiF}_3$ , hinterbleibt beim Verdunsten einer Lösung des Wismuthoxyds in Flusssäure als weisses Pulver.

Mit Sauerstoff ist Wismuth in drei Oxyden verbunden, denen ein Hydroxyd und eine Oxysäure entspricht:

$\text{Bi}_2\text{O}_2$  Wismuthoxydul

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  Wismuthoxyd

$\text{Bi}_2\text{O}_5$  Wismuthpentoxyd.

$\text{Bi(OH)}_3$  Wismuthhydroxyd

$\text{OH.BiO}_2$  Wismuthsäure.

Die beiden ersten Oxyde sind Basen, das letzte ist ein Säureanhydrid, das Hydroxyd ist isolirt nicht bekannt, da es beim Trocknen unter Wasserabgabe sich in Bismuthylhydroxyd zersetzt, die Wismuthsäure ist aber isolirt.

Wismuthoxydul (Wismuthdioxyd),  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , =  $\begin{matrix} \text{Bi} = \text{O} \\ | \\ \text{Bi} = \text{O} \end{matrix}$

bildet sich beim Erhitzen des Wismuths an der Luft nicht ganz bis zu seinem Schmelzpunkt, ferner beim Einwirken gewisser reducirend wirkender Stoffe, wie z. B. Zinnchlorür, auf Wismuthoxyd bei Gegenwart von Alkalihydroxyd. Wird die Lösung von gleichen Molekülen Wismuthoxyd und Zinnchlorür in Salzsäure in mässig concentrirte Kalilauge gegossen, so scheidet sich ein voluminöser, braunschwarzer Niederschlag von Oxydulstannat aus, das durch weitere Behandlung mit Kalilauge in Oxydul verwandelt wird, während Kaliumstannat sich löst (Schneider):



Dazu:  $\frac{18 \text{ KOH}}{}$



Dazu:  $\frac{2 \text{ KOH}}{}$



Das mit Wasser gut ausgewaschene, bei 100° zu trocknende Oxydul ist ein grauschwarzes, krystallinisches Pulver, welches an der Luft langsam in weisses Wismuthhydroxyd übergeht, an der Luft erhitzt wie Zunder zu Oxyd verbrennt, durch Salzsäure in Wismuthchlorid und Wismuth verwandelt wird ( $3 \text{Bi}_2 \text{O}_2 + 12 \text{HCl} = 4 \text{BiCl}_3 + \text{Bi}_2 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ ).

Wismuthoxyd (Wismuthtrioxyd),  $\text{Bi}_2 \text{O}_3 = \frac{\text{BiO}}{\text{BiO}} > \text{O}$ , ist

dem Antimonoxyd (I. 618) entsprechend zusammengesetzt, als Verbindung der zwei einwerthigen Radikale Bismuthyl, BiO, mit einem zweiwerthigen Atom Sauerstoff anzusehen. Als Mineral ist es Wismuthocker genannt (S. 588), durch Eisenoxyd und andere Beimischungen gelb bis grau gefärbt, erscheint derb, eingesprengt, dicht und erdig, hat 4·3 bis 4·7 spec. Gew. Es entsteht beim Rösten und Verbrennen des Metalls an der Luft, hinterbleibt beim Erhitzen von Wismuthhydroxyd, -carbonat und -nitrat unter Freiwerden von Wasser, resp. Kohlendioxyd, Salpetersäure und deren Zersetzungsproducten. Gelbes Pulver von 8·8 spec. Gew. (Schröder), schmilzt bei Rothgluth und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim Mischen einer siedenden Wismuthsalzlösung mit Kalilauge fällt es krystallinisch aus, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Erkalten der Schmelze krystallisirt es in rhombischen Prismen.

Leicht ist es durch Kohle und Wasserstoff in höherer Temperatur zu Metall zu reduciren; Phosphorchlorür verwandelt es nach A. Michaelis in Wismuthmetaphosphat, Wismuthchlorür, Bismuthylechlorür unter Bildung von Phosphoroxychlorid ( $7 \text{Bi}_2 \text{O}_3 + 7 \text{PCl}_3 = 2 \text{Bi}_2 (\text{PO}_3)_3 + 4 \text{Bi}_2 \text{Cl}_4 + 2 \text{BiO} \cdot \text{Cl} + \text{POCl}_3$ ). Schmilzt man es mit Kaliumhydroxyd an der Luft, oder erwärmt man es mit Kalilauge unter Zuleiten von Chlor bis die Masse gelblich wird, so ist es in Wismuthtetraoxyd,  $\text{Bi}_2 \text{O}_4$ , umgewandelt, das als Wismuthsalz der hypothetischen dreibasischen Orthowismuthsäure  $\text{Bi} \cdot \text{BiO}_3$ , oder als Bismuthylsalz der einbasischen Wismuthsäure,  $\text{BiO} \cdot \text{BiO}_3$ , anzusehen ist (s. Wismuthsäure).

Wismuthoxyd scheint schon im 16. Jahrhundert als gelbe Farbe verwendet worden zu sein, jetzt dient es zuweilen als Ersatz des Bleioxyds im Flintglase und Strass, deren Lichtbrechungsvermögen es erhöht.



Wismuthhydroxyd,  $\text{H}_3\text{BiO}_3 = \text{Bi}(\text{OH})_3$ , scheidet sich als weisser Niederschlag beim Eintropfen einer Wismuthnitratlösung in kalte verdünnte Natronlauge aus. Wird es gesammelt, gewaschen und auch ohne Erwärmung getrocknet, so verwandelt es sich unter Wasserabgabe in eine starke Base, in Bismuthhydroxyd,  $\text{BiO.OH}$ ; wird es aber zusammen mit der Flüssigkeit, in der es gefällt ist, gekocht, so verliert es noch mehr Wasser und geht in kleine, gelbe, glänzende Krystalle von Wismuthoxyd über ( $2\text{BiO.OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ ).

Wismuthpentoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_5 = \text{O}(\text{BiO}_2)_2$ , entsprechend dem Stickstoffpentoxyd (I. 458) und Phosphorpentoxyd (I. 509) zusammengesetzt, bleibt beim Erhitzen von Wismuthsäure auf  $130^\circ$  unter Wasserabgabe zurück ( $2\text{HBiO}_3 = \text{Bi}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ), ist ein braunes, wenig beständiges Pulver, das bei stärkerem Erhitzen, ebenso beim Uebergiessen mit Schwefelsäure Sauerstoff verliert.

Wismuthsäure,  $\text{HBiO}_3 = \text{OH.BiO}_2$ , entspricht in ihrer Zusammensetzung der Salpetersäure (I. 459) und Metaphosphorsäure (I. 525), ist auch als Metawismuthsäure aufzufassen, obgleich die dazu gehörige Orthowismuthsäure,  $\text{H}_3\text{BiO}_4 = (\text{OH})_3\text{BiO}$ , nicht bekannt ist. Die zugehörige Orthosäure fehlt ja auch der Salpetersäure. Die Existenz einer Orthowismuthsäure ist aber deshalb wahrscheinlich, weil das oben erwähnte Wismuthtetroxyd recht gut als Wismuthsalz dieser Säure angesehen werden kann, auch eine der Orthosäure entsprechende Pyrowismuthsäure,  $\text{H}_4\text{Bi}_2\text{O}_7 = (\text{OH})_4\text{O}(\text{BiO})_2$  dargestellt ist.

Um Wismuthsäure zu erhalten, leitet man Chlor in siedende concentrirte Kalilauge, in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist. Letzteres geht in ein rothes Pulver über, dies sinkt in einer kirschroth gefärbten Lösung zu Boden, wird abfiltrirt und mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, wobei rothe Wismuthsäure hinterbleibt. Sie entsteht auch beim Schmelzen von basischem Wismuthnitrat mit Natriumhydroxyd an der Luft, bleibt beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser zurück, ist mit verdünnter Salpetersäure zu waschen.

Die Säure verliert bei  $120^\circ$  Wasser und wird Wismuthpentoxyd, dies giebt bei  $150^\circ$  Sauerstoff ab, bei  $225^\circ$  ist Wismuthtetroxyd entstanden, das bei weiterem Erhitzen endlich Wismuthoxyd wird (Muir).

Wenn eine weniger concentrirte Kalilauge angewandt wird und man den entstehenden chocoladebraunen Niederschlag einige Minuten mit concentrirter Salpetersäure kocht, so erhält man ein rothgelbes, amorphes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure leicht lösliches Pulver,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , Hy-

drate des Wismuthsalzes der Orthowismuthsäure,  $\text{Bi} \cdot \text{BiO}_4, \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Bi} \cdot \text{BiO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , s. oben (Muir, Schrader).

Oxysalze des Wismuths. Wie schon oben erwähnt sind Wismuthoxydul und Wismuthoxyd Basen, die Salze des ersteren sind aber wenig untersucht, dagegen die des letzteren. Das Oxyd ist eine stärkere Base als das ihm in der Constitution entsprechende Antimonoxyd und bildet eine Reihe von Salzen, welche gewöhnlich nur Wismuthsalze genannt werden. Mit Wismuthsäure will Arppe auch Salze erhalten haben, das Kaliumsalz soll zuerst bei der Darstellung der Säure entstehen, aber die Salze sind kaum untersucht, Muir konnte sie gar nicht erhalten.

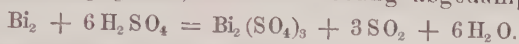
Wismuthsalze entstehen theils beim Lösen des Metalls, Oxyds, Hydroxyds in den Säuren, theils durch Umsetzung löslicher Wismuthsalze mit Alkalisalzen der betreffenden Säuren. Die neutralen Salze, welche mit farblosen Säuren dargestellt auch farblos sind, lösen sich nur zum Theil in Wasser, die meisten sind in angesäuertem Wasser, alle in Säuren löslich und aus ihren Lösungen fällt viel Wasser Verbindungen, die entweder als basische Wismuthsalze, oder neutrale oder basische Bismuthylsalze aufgefasst werden können. In neutralen Wismuthsalzen ist das dreiwertige Wismuthatom für je drei Wasserstoffatome eines oder mehrerer Moleküle Säure eingetreten, in neutralen Bismuthylsalzen das einwertige Radical Bismuthyl ( $\text{BiO}$ ) für ein Wasserstoffatom einer Säure, in basischen Wismuth- und Bismuthylsalzen ist der Säurerest theilweis durch Sauerstoff oder Hydroxyl ersetzt, z. B.:

| Wismuthsalze                 |  |  |
|------------------------------|--|--|
| neutrale:                    | basische:  |  |
| $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$   | $\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ | $= 2\text{BiO}(\text{NO}_3), \text{H}_2\text{O}, \dots$ neutrales Bismuthyl-nitrat.              |
|                              | $\text{Bi}_4(\text{NO}_3)_3\text{O}_4(\text{OH})$          | $= (\text{BiO})_4(\text{NO}_3)_3(\text{OH}), \dots$ basisches „                                  |
| $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ | $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$  | $= \text{Bi}(\text{BiO})(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ neutrales Wismuth-Bismuthylsulfat. |
|                              | $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$                    | $= (\text{BiO})_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}, \dots$ neutrales Bismuthylsulfat.             |
|                              | $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)\text{O}_2$                       | $= (\text{BiO})_2\text{SO}_4, \dots$ „   |
| $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ | $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}(\text{OH})_2$            | $= (\text{BiO})_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}, \dots$ neutrales Bismuthyl-carbonat.           |

In der Pharmacie werden nur wenige Wismuthsalze verwendet, von den Oxysalzen unorganischer Säuren fast nur ein basisches.

Wismuthsulfat,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , krystallisirt  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3, 3\text{H}_2\text{O}$ , das neutrale Salz der zweibasischen Schwefelsäure, bleibt wasserfrei als amorphe, weisse Masse zurück, wenn gepulvertes

Wismuth in heisser concentrirter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung gelöst, und die Lösung abgedampft wird:



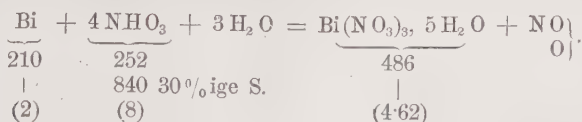
Es soll nach Schultz-Sellaek auch beim Abdampfen einer Lösung von Wismuthoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure in feinen Nadeln zurückbleiben ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ), die bis nahe zum Glühen erhitzt unzersetzt bleiben. Nach A. Leist entsteht aber beim Lösen von Wismuthoxyd in verdünnter Schwefelsäure (1:2 bis 3) gar kein neutrales Sulfat, sondern ein saures und ein basisches:

Saures Wismuthsulfat.  $\text{HBi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, wenn man die aus der Lösung des Wismuthoxyds in verdünnter Schwefelsäure (1:2 bis 3) sich alsbald ausscheidende basische Verbindung durch Zusatz von viel Schwefelsäure wieder in Lösung bringt und die Lösung abdampft, wonach es sich in langen, glänzenden Nadeln ausscheidet, die durch Ausbreiten auf einen Ziegelstein und Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge zu befreien sind. Es ist in Wasser unlöslich, in Säuren löslich, wird durch langes Auswaschen mit heissem Wasser basisches Salz (Leist).

Basisches Wismuthsulfat.  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Lösen von Wismuthoxyd in verdünnter Schwefelsäure (1:2 bis 3), Abfiltriren der alsbald ausscheidenden basischen Verbindung und Abdampfen des Filtrats, wobei es in nadelförmigen Krystallen hinterbleibt, die nicht so lang wie die des sauren Salzes sind (Leist).

Andere basische Sulfate entstehen beim Einwirken von Wasser auf das wasserfreie neutrale Sulfat:  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ , das beim Erhitzen unter Wasserverlust sich gelb färbt, beim Erkalten wieder weiss wird,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)\text{O}_2$ ; ferner bildet sich ein basisches Sulfat.  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , beim Einwirken von Schwefelsäure auf Wismuthnitratlösung, das nur ein Molekül Wasser mehr enthält als Leist's basisches Salz (Heintz), vielleicht mit diesem identisch ist.

Wismuthnitrat (Salpetersaures Wismuthoxyd),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $= \text{O}_3\text{Bi}(\text{NO}_2)_3$ , krystallisirt  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Das neutrale Salz der Salpetersäure, wird in der Pharmacie nur zur Darstellung des basischen Salzes gebraucht und zu diesem Zweck nach Vorschrift der Pharm. germ. dargestellt. 9 Th. Salpetersäure von 1.185 spec. Gew. (= 30 %ig) werden in einem Glaskolben mässig erwärmt, dazu 2 Th. gröblich gepulvertes Wismuth in kleinen Portionen mit der Vorsicht gesetzt, dass nicht eher eine neue Portion hinzukommt, bis die vorige verschwunden ist. Dabei wird der Kolben allmähig stärker erhitzt, bis das Metall sich ganz als Nitrat gelöst hat und Stickstoffdioxydgas nicht mehr entweicht, das aus dem beim Lösen frei werdenden Stickoxydgas durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft entsteht:



Die gelbgrünliche Lösung wird mit der Hälfte ihres Gewichts, oder mit so viel Wasser vermischt, dass ein geringer, beim Umrühren nicht wieder verschwindender Niederschlag von basischem Nitrat ausscheidet; sie wird nach dem Absetzen desselben von ihm klar abgegossen, auch wohl durch Asbest oder Glaswolle filtrirt, in einer Porcellanschale etwa auf 6 Th. zur Krystallisation abgedampft und ruhig erkalten gelassen. Die darnach ausgeschiedenen Krystallkrusten werden zerbröckelt, auf einem Glastrichter gesammelt, mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser abgespült und auf einem porösen Ziegelstein ausgebreitet an der Luft getrocknet.

Diese Darstellung des Nitrats setzt die Anwendung eines arsenfreien Wismuths voraus. Denn wenn auch die Lösung des Metalls vor ihrem Verdampfen zur Krystallisation mit soviel Wasser vermischt wird, dass sich etwas basisches Nitrat ausscheidet, so ist in diesem doch nicht wie Duflos, später Adriansz angab, alles gelöste Arsen enthalten, sondern es bleibt ein Theil Arsen in der von ihm abfiltrirten Lösung, die aus ihr zu gewinnenden Krystalle sind arsenhaltig und werden durch Waschen mit salpetersäurehaltigem Wasser nicht arsenfrei.

Arsenhaltiges Wismuth braucht jedoch nicht erst vor seiner Lösung von Arsen befreiet zu werden, da dies mit empfindlichem Verlust von Wismuth verbunden ist, auch aus arsenhaltigem Wismuth arsenfreies Nitrat zu gewinnen ist. Die Lösung eines arsenhaltigen Wismuths in kalter Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. enthält zwar alles Arsen als in Salpetersäure leicht lösliches Wismutharsenit, und behält es auch nach Zusatz von Wasser gelöst, seine Lösung in heisser Salpetersäure von derselben Concentration aber enthält es nicht, es scheidet sich daraus vielmehr fast vollständig als weisses, dichtes Wismutharsenat aus, das in Wasser, concentrirter Wismuthnitratlösung unlöslich, in überschüssiger Salpetersäure sehr schwer löslich ist. Um daher aus arsenhaltigem Wismuth ein völlig arsenfreies Nitrat zu erhalten trägt man es gröblich zerkleinert in die fünffache Menge einer auf 70 bis 80° erhitzten Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. ohne Unterbrechung in kleinen Portionen ein, unterstützt zuletzt die Lösung durch stärkeres Erhitzen, wobei die Absecheidung von Wismutharsenat beginnt, sobald  $\frac{1}{3}$  des Metalls eingetragen ist. Ist das Metall gelöst, so wird die concentrirte Lösung ohne Wasserzusatzen vom ausgeschiedenen Wismutharsenat durch Asbest abfiltrirt und zur Krystallisation abgedampft, wobei eine etwa noch gelöst gebliebene Spur Arsenat in der Mutterlauge bleibt, so dass nach dem Waschen der Krystalle mit salpetersäurehaltigem Wasser arsenfreies Nitrat erhalten wird (R. Schneider).



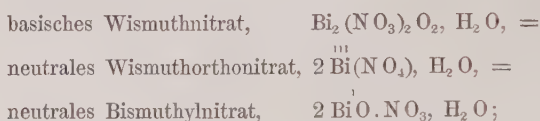
Wismuthnitrat bildet farblose, grosse, durchsichtige trikline Prismen, die bei 80 bis 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen, bei 120° schon basisches Nitrat werden, bei 260° unter Entwicklung von Stickstoffsauerstoffverbindungen in krystallisirtes Oxyd übergehen (Yvon). Das Salz löst sich leicht in Säuren, namentlich in Salpetersäure, und wird wie die meisten Wismuthsalze durch Wasser in Säure und basische Salze zersetzt, von denen eins in der Pharm. germ. aufgenommen ist:

Basisches salpetersaures Wismuthoxyd, *Bismuthum subnitricum* (*Bismuthum hydrico-nitricum*, *Magisterium Bismuthi*). Libavius machte 1600 zuerst auf die Trübung aufmerksam, welche eine Lösung des Wismuths zum Unterschiede von einer Zinklösung durch Wasser erleide; ein von N. Lemery 1681 „*Magistere de bismuth*“ genanntes Präparat, welches er aus einer Lösung von Wismuth in Salpetersäure durch kochsalzhaltiges Wasser fällen lehrte, war kein reines basisches Wismuthnitrat, sondern ein Gemenge desselben mit basischem Wismuthchlorid, es wurde wie Bleiweiss und Zinnasche unter dem Namen „spanisches Weiss“ als Schminke verwendet. Boyle wusste aber 1675, dass eine Lösung des Wismuths in Scheidewasser durch Wasser schon allein einen starken Niederschlag geben könne; er wurde lange nur als Schminke gebraucht, denn erst L. Odier in Genf empfahl ihn 1786 als Medicament zu verwenden. Seine Zusammensetzung und Eigenschaften, sowie Wege zu seiner Bereitung und die dabei stattfindenden Processe haben hauptsächlich Duflos, Heintz, Becker, Jansen in diesem Jahrhundert, neuerdings Ditte, ermittelt.

Basisches Wismuthnitrat entsteht bei längerem Digeriren des mit etwas Wasser gemischten, im Wasserbade erhitzten klar flüssigen neutralen Nitrats mit überschüssigem gepulvertem Wismuth, von dem es sich hinterher mit Wasser abschlämmen lässt, ferner bei der Einwirkung von Wasser auf neutrales Wismuthnitrat, wobei sich Salpetersäure löst, basisches Nitrat abscheidet. Jedoch erfolgt diese Zersetzung nie vollständig, weil die frei werdende Salpetersäure einen Theil des neutralen Nitrats vor der Zersetzung durch Wasser schützt, sie hört auf, sobald der Säuregehalt der Flüssigkeit eine bestimmte Grenze überschreitet. Durch Wasser von 70° wird z. B. das neutrale Nitrat nur so lange zersetzt, bis die Flüssigkeit im Liter 83 g  $N_2O_5$  als Salpetersäure enthält, denn dann löst sich sowohl neutrales als basisches Salz, ersteres unverändert, letzteres als neutrales Salz. Unterhalb dieser Grenze, also bei weniger Säure in Lösung, wird das neutrale Salz zersetzt, darüber, bei mehr Säure in Lö-

sung, wird das basische in neutrales zurück verwandelt, und nur wenn das Wasser eine höhere Temperatur als 70° besitzt, ändert sich das Verhältniss, dann findet die Zersetzung des neutralen Nitrats in der Lösung auch bei noch grösserem Gehalt an Salpetersäure statt (H. A. Ditte).

Auf die Zusammensetzung und Beschaffenheit des gefällten basischen Nitrats haben Temperatur und Menge des einwirkenden Wassers Einfluss. Wird Wismuthnitrat mit kaltem Wasser angerieben in kaltes Wasser geschüttet, oder seine Lösung in salpetersäurehaltigem Wasser langsam in kaltes Wasser gegossen, so ist das ausscheidende basische Nitrat  $2 \text{BiNO}_4, \text{H}_2\text{O}$  (Ditte), also



seine Bildung erfolgt nach der Gleichung



Bei längerem Waschen dieses basischen Nitrats mit Wasser, namentlich mit heissem, geht es unter Bildung von Salpetersäure theilweis in basisches Bismuthylnitrat,  $(\text{BiO})_4(\text{NO}_3)_3\text{OH}, 4 \text{H}_2\text{O}$ , über nach der Gleichung



Dies basische Bismuthylnitrat entsteht auch neben neutralem sogleich, wenn zur Zersetzung des neutralen Wismuthnitrats heisses Wasser verwendet wird (Duflos), nach der Gleichung



und wird das neutrale Wismuthnitrat fortgesetzt mit Wasser gekocht, so bleibt ein noch basischeres Bismuthylnitrat zurück,  $(\text{BiO})_2(\text{NO}_3)\text{OH}$ , (Ruge, Lüddicke), entstanden nach der Gleichung



Wird endlich das gefällte basische Nitrat mit einer sehr grossen Menge Wasser übergossen, so löst es sich, und im Laufe mehrerer Wochen scheidet die Lösung ein neutrales wasserhaltiges Salz,  $4 (\text{BiO}.\text{NO}_3), 11 \text{H}_2\text{O}$ , in kleinen Prismen aus, in das sich das gefällte basische Nitrat auch dann verwandelt, wenn es mit der sauren Flüssigkeit, aus der es gefällt wurde, längere Zeit in Berührung bleibt; in dasselbe neutrale Bismuthylnitrat verwandelt sich neutrales Wismuthnitrat beim Erhitzen im Oelbade auf 120° (Yvon):



Auch die physikalischen Eigenschaften des gefällten basischen Wismuthnitrats ändern sich mit der Dauer der Zeit seiner Berührung mit der Fällflüssigkeit; trennt man es davon kurze Zeit nach der Fällung, so ist es ein aus zarten Prismen bestehendes Pulver, lässt man es längere Zeit darin stehen, so ist es ein Gemenge von zarten und starken Prismen mit grossen flachen Krystallen, es ist grobkörniger geworden.

Aus dem Gesagten geht genugsam hervor, dass man sich bei der Darstellung des basischen Wismuthnitrats für pharmaceutische Zwecke genau an die Vorschrift der Pharmacopoe halten muss, denn bei abweichender Menge und Temperatur des Wassers, bei längerem oder kürzerem Stehen in der Fällflüssigkeit, längerem oder kürzerem Waschen mit Wasser wechseln seine Zusammensetzung und Eigenschaften.

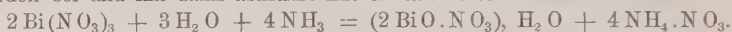
Nach Vorschrift der Pharm. germ. wird 1 Th. krystallisiertes Wismuthnitrat zerrieben, mit 4 Th. heissem Wasser gemischt unter gutem Umrühren in 21 Th. heisses Wasser geschüttet, das dadurch gefällte basische Nitrat nach dem Erkalten der Mischung sogleich auf ein Filter gebracht, hier nicht zu sehr mit Wasser gewaschen, schliesslich bei einer  $30^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Das so bereitete Präparat ist nach oben Gesagtem ein Gemenge von neutralem Bismuthylnitrat,  $2(\text{Bi O} \cdot \text{N O}_3)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , mit mehr oder weniger basischem,  $(\text{Bi O})_4(\text{N O}_3)_3 \text{O H}$ ,  $4 \text{H}_2\text{O}$ , oder  $(\text{Bi O})_2(\text{N O}_3) \text{O H}$ , enthält auch etwas neutrales,  $4(\text{Bi O} \cdot \text{N O}_3)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , denn es wird mit heissem Wasser bereitet und soll erst nach dem Erkalten der Mischung, was bei grossen Mengen sich sehr lange verzögern kann, von der sauren Flüssigkeit getrennt werden. Wäre es nur neutrales Bismuthylnitrat,  $2(\text{Bi O} \cdot \text{N O}_3)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , so müsste es beim Glühen 78.78 Proc. Wismuthoxyd hinterlassen, gewöhnlich aber hinterlässt es mehr, bis 82 Proc., weil ihm die andern Salze beigemengt sind.

Für die Gewinnung eines reinen Präparates ist arsenfreies Wismuthnitrat zu verwenden, denn arsenhaltiges giebt, auch wenn es in Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung durch wenig Wasser etwas arsenhaltiges basisches Nitrat gefällt wird, hinterher doch nicht ganz arsenfreies Salz. Dagegen darf das Nitrat schon etwas Kupfer oder Eisen enthalten, sie gehen bei der Fällung nicht in den Niederschlag. Früher wurde nicht das krystallisierte Nitrat, sondern direct eine Lösung des Wismuths in Salpetersäure durch Wasser zersetzt. Da die Lösung stets überschüssige Salpetersäure enthält, die dem daraus zu krystallisirenden fast fehlt, so ist die Ausbeute an basischem Salz aus krystallisiertem Nitrat grösser als aus gelöstem, denn

je mehr Säure in Lösung ist, um so eher hört die Zersetzung des Nitrats durch Wasser auf (s. oben).

Um einen Theil des bei der Darstellung des Präparates durch Salpetersäure gelöst gehaltenen Nitrats noch in basisches Salz umzuwandeln und dies zu erhalten, kann man die vom Niederschlag abgegossene Lösung kalt mit einer zur völligen Neutralisation nicht hinreichenden Menge Sodalösung mischen, es fällt der grösste Theil des gelöst gebliebenen Wismuths als basisches Nitrat heraus und kann nach sorgfältigem Waschen mit Wasser dem ursprünglich gefällten beigemischt werden. Früher wurde zu gleichem Zweck von einigen Pharmakopöen verlangt, dem zur Zersetzung des neutralen Nitrats dienenden Wasser Ammoniak zuzusetzen, jedoch nur soviel, dass die Mischung nach dem Ausfällen des basischen Salzes noch sauer reagire. Jansen empfahl 16 Th. neutrales Nitrat zerrieben in kleinen Portionen unter Umrühren in 48 Th. Wasser zu schütten, dem vorher 10 Th. Ammoniaklösung zugesetzt waren, das Gemisch auf 50 bis 60° zu erwärmen bis der Niederschlag krystallinisch geworden sei und ihn dann abfiltrirt mit 32 Th. kaltem Wasser zu waschen:



Solcher Ammoniakzusatz ist aber deshalb verwerflich, weil er ein längeres Waschen des Niederschlags mit Wasser zur Entfernung des Ammoniumnitrats nöthig macht, dabei das Präparat immer basischer wird: und wird das Ammoniumsalz nicht ausgewaschen, so macht es sich durch Ammoniakentwicklung unangenehm bemerkbar, wenn ein solches Bismuthum subnitricum wie oftmals mit Magnesia usta gemischt dispensirt wird, die Magnesia mit dem Ammoniumnitrat sich zersetzt ( $\text{MgO} + 2 \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 = 2 \text{NH}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Mit überschüssigem Natriumcarbonat oder Ammoniak darf die saure Fällflüssigkeit nicht vermischt werden, denn sonst fallen basisches Wismuthcarbonat resp. Wismuthhydroxyd nieder, die im Präparat nicht sein dürfen, die für sich abgeschieden aber recht wohl zur Darstellung anderer Wismuthverbindungen verwendet werden können.

Das basische Wismuthnitrat der Pharm. germ. ist ein weisses, glänzendes, unter dem Mikroskop wenig deutlich krystallinisch erscheinendes, geruch- und geschmackloses, anhaftendes, luftbeständiges Pulver, das mit Wasser befeuchtet Lackmuspapier röthet, beim Erhitzen ohne zu schmelzen Wasser und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs verliert, erst gelb, dann braun, beim Erkalten citronengelb wird, dann Oxyd geworden ist. Nur bei Anwesenheit organischer und anderer fremder Stoffe wird es am Licht missfarbig, durch Wasserstoffsulfid wird es leicht braun. Damit geschütteltes Wasser reagirt wegen Salpetersäuregehalts sauer, Weingeist löst es nicht, aber in Salpetersäure und Salzsäure ist es klar löslich. Wird solche Lösung in verdünnter Salpetersäure mit Essigsäure von 1.04 spec. Gew. vermischt, so bleibt sie bei Zusatz von Wasser klar, scheidet mit Kaliumjodid versetzt alles Wismuth als dunkelbraunes Jodid aus, das beim Kochen, auch auf Zusatz von mehr Wismuthlösung, in schön rothes Oxyjodid übergeht und schliesslich eine gelbrothe noch jodärmere Verbindung wird. Weinsäure fällt aus solcher Lösung Wismuthtartrat, das sich nach dem Auswaschen leicht in



Natronlauge löst und diese alkalische Lösung wird durch Kaliumjodid nicht zersetzt, wohl aber durch grössere Mengen von Alkalichromat und -dichromat, auch durch Gerbsäure gefällt.

Zu erkennen sind neutrales und basisches Wismuthnitrat an ihren physikalischen Eigenschaften: beide hinterlassen beim Glühen unter Entwicklung von Wasser und Stickstoffdioxid gelbes Wismuthoxyd, in beiden ist wie S. 592 angegeben Wismuth nachzuweisen, in ihren Lösungen in Schwefelsäure die Salpetersäure (I. 474). Die Menge ihres Wismuths lässt sich wie S. 593 angeben aus daraus dargestelltem Oxyd bestimmen.

Zu prüfen ist basisches Wismuthnitrat auf seine physikalischen Eigenschaften, sowie auf Verunreinigungen, die bei seiner Darstellung hineingekommen sein können, oder ihm zur Verfälschung zugesetzt worden sind, namentlich auf Arsen: Man kocht 3 Th. des Präparates mit einer Lösung von 3 Th. krystallisirter Soda in 30 Th. Wasser etwa 10 Minuten, filtrirt, mischt das Filtrat mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, verdampft es bis zur Trockne und schmilzt den Rückstand zur Austreibung aller Salpetersäure, bis er kein rothbraunes Gas mehr entwickelt; dann löst man ihn in Wasser, bringt die Lösung in einen Marsh'schen Apparat und erhält bei Gegenwart von Arsen leicht zu erkennendes Arsenwasserstoffgas; oder man bringt sie zu mit Salzsäure angesetztem Zink und prüft sie auf Arsenwasserstoff durch Silbernitratpapier wie die Salzsäure (I. 232); nur bei einem Chlorgehalt des Präparats muss die mit Schwefelsäure gemischte Lösung vor ihrem Verdampfen durch Zusatz von Silbernitrat von Chlor befreit, vom ausgefallenen Silberchlorid abfiltrirt werden, denn sonst würde sich das Arsen bei dem Verdampfen der Lösung zur Trockne leicht als Arsenschlorür verflüchtigen und der Nachweisung entziehen. Auf Bleinitrat: Bei seiner Gegenwart scheidet die salpetersaure Lösung des Präparats mit dem 4fachen Volumen verdünnter Schwefelsäure (1:5) gemischt weisses Bleisulfat aus; die von der Pharm. germ. angegebene Methode, das Präparat mit Kalilauge zu kochen und das Filtrat mit Wasserstoffsulfidgas zu sättigen, um das darin als Kaliumplumbat etwa übergegangene Blei als Bleisulfid zu fällen, ist ungenau, da bei zu langem Kochen, oder zu grosser Concentration der Lauge auch etwas Wismuth als wismuthsaures Salz gelöst sein kann und die Lösung in Folge dessen mit Wasserstoffsulfid versetzt dunkel gefärbt wird (Biltz). Auf Silber-, Eisen- und Kupferoxyd: Die salpetersaure Lösung des Präparats wird bei Gegenwart des ersten durch Salzsäure weiss getrübt oder gefällt, bei Gegenwart des zweiten durch Kaliumsulfocyanat roth gefärbt, bei Gegenwart des letzten durch überschüssiges Ammoniak gefällt, aber auch blau gefärbt; auf Zinkoxyd, Kalk, Magnesia: Aus der mit Ammoniak übersättigten und vom Wismuthhydroxyd abzufiltrirenden salpetersauren Lösung des Präparats darf Ammoniumhydrosulfid kein weisses Zinksulfid, aus der von ihm event. abzufiltrirenden Lösung Ammoniumoxalat kein weisses Calciumoxalat, und aus der davon event. abfiltrirten Lösung Natriumphosphat auch nach einiger Zeit weisses Ammonmagnesiumphosphat nicht fällen. Auf Chloride, Sulfate und Phosphate: Aus der Lösung des Präparats in verdünnter Salpetersäure dürfen wenige Tropfen Silbernitratlösung kein Silberchlorid, wenige Tropfen Bariumnitratlösung kein Bariumsulfat, Ammoniummolybdat auch nach dem Erwärmen der Mischung kein gelbes Ammoniumphosphormolybdat ausfallen. Auf Wismuthoxychlorid (was vom Chlorgehalt der angewandten Salpetersäure, vom Chloridgehalt des Waschwassers, auch vom Fällen der über dem basischen Nitrat stehenden Flüssigkeit mit Salzsäure herrühren kann): Das mit einer wässrigen Lösung von reiner Soda 10 Minuten gekochte Präparat giebt ein Filtrat, das mit Schwefelsäure über-

sättigt bei Gegenwart von Oxychlorid Salzsäure enthält, durch Zusatz von Silbernitrat also Silberchlorid ausscheiden wird. Auf Carbonate: Sie geben sich durch Kohlendioxydgasentwicklung des Präparats mit Salzsäure zu erkennen; auf Ammoniumsalze: Sie veranlassen eine Entwicklung von Ammoniakgas beim Uebergiessen des Präparats mit Natronlauge, ein über die Mischung gehaltenes feuchtes rothes Lackmuspapier wird sich deshalb bläuen.

Anwendung findet basisches Wismuthnitrat als Medicament bei verschiedenen Unterleibsleiden, wie Magen- und Darmkatarrhen, Verdauungsbeschwerden, bei Dysenterie und Cholera in heissen Klimaten. In grosser Menge wird es als Schminke, Blanc d'espagne, Blanc de fard, verbraucht, ebenso wie das Oxyd für die von Brianchon entdeckten, stark irisirenden und glänzenden Porcellanlusterfarben verwendet, die man durch Aufbrennen des mit Harz und Lavendelöl vermischten basischen Nitrats erhält. Es dient zur Darstellung anderer Wismuthpräparate.

Wismuthcarbonat. Ein neutrales Wismuthsalz der Kohlensäure ist nicht bekannt, aber ein basisches Wismuthcarbonat,  $2 \text{Bi}_2\text{CO}_3 \cdot \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} =$  neutrales Bismuthylcarbonat,  $2(\text{BiO})_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$ ; es entsteht beim Eingiessen einer salpetersauren Lösung des Nitrats in wässrige Ammoniumcarbonatlösung, scheidet sich als weisser Niederschlag aus, ist nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen in gelinder Wärme ein weisses, amorphes Pulver. Ein anderes basisches Carbonat kommt als Mineral Wismuthspath (Bismuthit),  $3(\text{BiO})_2\text{CO}_3, 2\text{Bi}(\text{OH})_3, 3\text{H}_2\text{O}$  genannt, amorph, derb und eingesprengt, als Ueberzug, dicht und erdig in den Goldgruben von Chesterfield in Südcarolina in Nordamerika, auch in Victoria in Australien und in Mexico in grösserer Menge vor, ist wahrscheinlich ein Umwandlungs- und Zersetzungsproduct von Wismuth und Wismuthverbindungen. Es ist graugelb bis gelblichgrau, spröde, glänzend bis matt, hat 6.8 bis 7 spec. Gew., zerknistert beim Erhitzen im Kolben und wird unter Abgabe von Wasser und Kohlendioxyd in gelbes Oxyd verwandelt, schmilzt beim Erhitzen auf Kohle in der Löthrobrflamme und wird leicht zu Metall reducirt.

Künstlich dargestelltes basisches Wismuthcarbonat, das als Nebenproduct bei der Bereitung des basischen Nitrats zu gewinnen ist (s. oben), ist gut zur Darstellung anderer Wismuthpräparate zu verwenden, dient neuerdings auch als Medicament.

Mit Schwefel kommt Wismuth in zwei Verbindungen vereinigt vor, welche pharmaceutisches Interesse nicht bieten:

$\text{Bi}_2\text{S}_2$  Wismuthsulfür

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  Wismuthsulfid.

Wismuthsulfür (Wismuthdisulfid),  $\text{Bi}_2\text{S}_2 = \begin{matrix} \text{Bi} - \text{S} \\ | \\ \text{Bi} - \text{S} \end{matrix}$ ,

bildet sich beim Zusammenschmelzen seiner Elemente im Verhältniss ihrer Atomgewichte, ist nach dem Erkalten eine graue, metallglänzende, strahlig-krystallinische Masse. Beim Sättigen einer luftfreien verdünnten alkalischen Lösung von Wismuthtartrat und Zinnchlorür mit Wasserstoffsulfidgas geht das zuerst entstehende Wismuthoxydul (S. 597) in schwarzes, wasserhaltiges Wismuthsulfür,  $\text{Bi}_2\text{S}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , über, das beim Reiben Metallglanz annimmt, sich mit Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas und Abscheidung von schwammigem Wismuth zersetzt ( $3\text{Bi}_2\text{S}_2 + 12\text{HCl} = 6\text{H}_2\text{S} + \text{Bi}_2 + 4\text{BiCl}_3$ ).

Wismuthsulfid (Wismuthtrisulfid,  $\text{Bi}_2\text{S}_3 = \begin{matrix} \text{BiS} \\ | \\ \text{BiS} \end{matrix} > \text{S}$ ,

kommt als Mineral Wismuthglanz (Bismuthin, Bismuthinit) genannt stellenweis für sich oder mit Tellur- und Selenwismuth vereinigt vor, tritt gemeinschaftlich mit Wismuth und Wismuthspath in einem Quarzgang bei Linton, Ballarat-District in Australien auf (S. 588). Dies Mineral erscheint in faserigen, blättrigen, auch körnigen, lichtbleigrauen, metallisch-glänzenden Massen, auch in rhombischen Krystallen mit 6·4 bis 6·65 spec. Gewicht, derb und eingesprengt, schmilzt leicht beim Erhitzen im Glasröhrchen unter Aufkochen. Es bildet sich Wismuthsulfid beim Zusammenschmelzen des Metalls mit mehr als der den Atomgewichten entsprechenden Menge Schwefel bei Luftabschluss und scheidet sich als fein vertheiltes, amorphes, schwarzbraunes Pulver beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas in Wismuthsalzlösungen, namentlich ganz ohne Schwefel beim Einleiten desselben in Wismuthchloridlösung aus ( $2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$ ). Das gefällte Wismuthsulfid ist in Salpetersäure als Nitrat, in heisser concentrirter Salzsäure als Chlorid löslich, dagegen in Lösungen von Alkalihydroxyd, Alkalisulfid, Ammoniumhydrosulfid und -sulfid unlöslich; mit Alkalisulfidlösung in verschlossenen Röhren auf 200° erhitzt wird es krystallinisch, auch in Farbe dem Wismuthglanz ähnlich.

## Zinn. Stannum.

II. IV.  
Sn. 117·8.

Das zu den ältesten Metallen zählende Zinn, welches in der Pharmacie kaum Verwendung findet, aber ein bei analytischen chemischen Untersuchungen oft gebrauchtes Reagens liefert, ist

theils zwei-, theils vierwerthig. Es ist unsicher, ob das im alten Testament vorkommende Wort „bedil“, im Griechischen mit *κασσίτερος*, im Lateinischen mit „stannum“ übersetzt, unser heutiges Zinn gewesen ist, ob das Metall, welches die Phönicier von den Cassiteriden holten überhaupt Zinn war. Sicher ist es aber, dass im Anfang unserer Zeitrechnung das aus dem Arabischen stammende Wort *κασσίτερος* Zinn bedeutete, denn Plinius sagt, dass cassiteron oder plumbum candidum theurer als plumbum nigrum (Blei) sei, zum Löthen des letzteren diene und von den Cassiteriden im atlantischen Ocean geholt werde. Mit den letzteren ist unzweifelhaft das heutige Grossbritannien gemeint, denn von seiner Küste wurde nach Diodorus' Berichten während der Ebbe Zinn nach der Insel Iktis, welche St. Michaels' Mount in Cornwall ist, gebracht, von dort nach G. Smith's Angaben das Zinn nach Caesar's Einfall durch Gallien über Marseille nach Italien geschickt.

Allerdings wurde damals, und noch lange nachher, das Zinn nicht als ein besonderes Metall angesehen, sondern Zinn und Blei galten als weisse resp. schwarze Abart eines Metalls; auch unter dem Namen „stannum“, mit dem man später allgemein das Zinn bezeichnete, wurde zu Plinius' Zeit oft eine bleihaltige Metallmischung verstanden. Erst Geber scheint im 8. Jahrhundert das Zinn als ein eigenthümliches Metall angesehen zu haben; er ermittelte mehrere seiner Eigenschaften, wusste unter anderem, dass es beim Biegen ein eigenthümliches Geräusch verursache und spröde Legirungen bilde. Dieser letzten Eigenschaft wegen nannten es die Alchemisten *diabolus metallorum*, sie hatten es dem Jupiter geweiht und gaben ihm dessen Zeichen ♄.

Zinn ist nicht sehr verbreitet in der Natur, kommt nur an wenigen Orten in grösserer Menge vor, metallisch sogar sehr selten; Zinnkörnchen sind mit Gold zusammen in Sibirien gefunden, Zinublättchen in einem Wismuthspath von Mexico. Hauptsächlich findet es sich als Zinnstein,  $\text{SnO}_2$ , in Stockwerken, d. i. in Gängen, Lagern und feinen Adern, welche Granit und andere plutonische Gesteine durchsetzen, oder in Seifen, d. i. in losen Körnern zerstreut in verwittertem Gestein, das von seiner ursprünglichen Lagerstätte durch Wasser weggeschwemmt worden ist (Seifenzinn oder Stromzinn). Der am längsten bekannte Zinnstein von Cornwall kommt im Granit und in einem besonderen Thonschiefer (Killas) mit Apatit, Glimmer, Arsenkies u. a. M. reichlich vor, weniger findet sich das Mineral im Erzgebirge, in der Bretagne, der spanischen Provinz Galizien, der irischen Grafschaft Wicklow, in Mexico



und Californien. Bedeutend ist sein Vorkommen in Seifen und Stockwerken auf den beiden Sundainseln Banca und Billiton, auch in Malacca, in Bolivia, wo es z. Th. im Flusssande auftritt, in Peru, besonders aber in Australien, wo in neuerer Zeit in Neu-Südwaies und Qucensland mächtige Zinnsteinlager entdeckt sind und ausgebeutet werden. Ein in Form von Quarz und Feldspath vorkommender Zinnstein, ein Feldspath, in dem das Kalium theilweis oder ganz durch Zinn ersetzt ist, mit einem Gehalt an Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd ist in den Gruben von Huel-Philmonne und Coates von St. Agnes in Cornwall gefunden und heisst Stannit. Ein seltenes Zinnmineral ist der bei Zinnwald und in Cornwall vorkommende Zinnkies, eine amorphe Mischung von Sulfiden des Kupfers, Zinns, Eisens und Zinks, nach Adger etwa der Formel  $8(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})\text{S}$ ,  $3\text{SnS}_2$  entsprechend, selten ist Zinnsilicat; sehr geringe Mengen Zinn finden sich in mehreren scandinavischen Mineralien, in grönländischem Kryolith, französischen Kaolinen und mehreren Lithionglimmern.

Auch in mehreren Mineralwässern ist eine Spur Zinn nachgewiesen worden; Berzelius fand es im Saidschützer Bitterwasser, es ist in den Absätzen des Wassers von Wiesbaden, Soden, Homburg, Kissingen, Rippoldsau u. a. gefunden. Ferner ist es in gewissen Meteorsteinen nachgewiesen, spectralanalytisch hat es Lockyer 1878 in der Sonnenatmosphäre entdeckt.

Zinn wird nur aus Zinnstein dargestellt. In Cornwall, wo einheimische Erze und solche von Peru und Australien verarbeitet werden, kommen die gepochten, mit Wasser geschlammten und dadurch von Gangart möglichst befreiten Erze in einen Röstofen, werden darin unter häufigem Umrühren erhitzt. Dabei oxydirt sich ihr Schwefel und Arsen, die Oxydationsproducte entweichen gasförmig und werden in Kammern geleitet, in denen sich das Arsentríoxyd verdichtet. Das Röstgut aber wird noch einmal gewaschen und bei grossem Gehalt an Kupferoxyd mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, um ihm das Kupfer als Sulfat zu entziehen. Das zurückbleibende Schwarz-zinn ist unreines Zinnoxid mit 50 bis 75 Proc. Zinn, es wird durch Kohle bei erhöhter Temperatur zu Metall reducirt:



Mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Anthracitklein gemengt wird es mit etwas Wasser befeuchtet in einen Flammofen mit vertiefter Heerdsohle gebracht und hier anfangs mässig, später stärker 5 Stunden unter öfterem Umrühren erhitzt. Nach einer weiteren Stunde werden endlich das ausgeschmolzene Metall und die Schlacke in ein seitwärts am Heerde befindliches Gefäss abgelassen und alsbald das hier unter der Schlacke sich ansammelnde Zinn in eiserne Formen zu Barren gegossen.

Wenn der Zinnstein, wie es häufig vorkommt, Wolframit,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ , enthält, der sich seines hohen spec. Gewichts wegen nicht durch Schlämmen vom Zinnstein trennen lässt und die Bildung eines wolframhaltigen Zinns

veranlassen würde, so muss das geröstete Erz vor seiner Reduction in einem Flammofen mit soviel Soda zusammengeschmolzen werden, dass sich Natriumwolframat und Oxyde des Eisens und Mangans bilden können, das Zinnoxid unverändert bleibt. Das erstere wird dann der Masse durch Wasser entzogen, die Oxyde werden mit Wasser vom Zinnoxid abgeschlämmt, dies mit Kohle reducirt (Oxland).

Zur Reinigung des so erhaltenen Rohzinns wird es auf den Heerd eines Flammofens erhitzt, welcher dem Erzschnmelzofen ähnlich ist; reines Zinn schmilzt zuerst, fliesst ab und sammelt sich in einem seitwärts angebrachten gusseisernen Gefässe, während eine strengflüssige Legirung von Zinn, Eisen Kupfer und Arsen auf dem Heerd zurückbleibt. Das im gusseisernen Gefässe angesammelte, durch Erhitzen flüssig erhaltene Zinn wird noch gepolt (siehe Kupfer), es wird eine Stange von grünem Holz hineingesteckt; durch die sich dabei entwickelnden Gase und Dämpfe schäumt das Metall sehr, kommt mit der Luft allseitig in Berührung, wobei sich namentlich die fremden Metalle oxydiren und reineres Zinn sich unter unreinem Schaum ansammelt. Der abgezogene Schaum, ebenso die auf dem Heerd zurückgebliebenen Rückstände, werden später für sich auf weniger reines Blockzinn verarbeitet, das gepolte reine Zinn aber in Kornzinn verwandelt, indem man es nach dem Erstarren so weit erhitzt, dass es spröde und krystallinisch wird und es dann entweder mit einem Hammer zerschlägt, oder zum Zerspringen von einer gewissen Höhe herabfallen lässt.

In Böhmen und Sachsen werden zum Verschmelzen der gerösteten Erze, Zinnschliege, etwa 3 m hohe Schächtföfen verwendet, die auf Mauerwerk von Gneiss ruhen, Sohle und Seitenwände aus Granit besitzen und einen Vorheerd von mit Lehm überkleideten Granitplatten haben, in dem das aus dem Schacht fließende reducirt Zinn sich ansammeln kann. Dieser Vorheerd steht durch eine Stichöffnung mit einem davor liegenden eisernen Kessel in Verbindung. Das Erz wird mit Kohle und Zinnschlacken in den Schacht gebracht, dann entzündet, das Glühen der ganzen Mischung durch eingeblasene Luft unterhalten. Das dabei reducirt Zinn fliesst auf den Vorheerd und von diesem durch eine Stichöffnung in den Kessel, den Stechheerd. Aus diesem gelangt es nun zur weiteren Reinigung direct auf den Pauschheerd zwischen glühende Kohlen, an denen die schwer schmelzbaren Metalle mit Zinn verbunden hängen bleiben, reineres Zinn fliesst ab und wird noch so oft zwischen die Kohlen gegossen, bis es genügend rein abfließt. Dann wird es in dünnem Strahl auf eine geschliffene kupferne Platte ausgegossen zu Tafeln von 5 bis 10 Kg, welche auf der Rollbank zu Ballen zusammengerollt, mit hölzernen Hämmern zusammengeschlagen und als Rollzinn in den Handel gebracht werden. Ein anderer Theil wird in Formen zu dünnen Stangen oder zu Blöcken gegossen. Durch solches Pauschen wird ein namentlich arsenfreies Zinn gewonnen und zwar bei einem geringeren Zeit- und Brennmaterialaufwand, als bei der Polungsmethode.

Das im Handel vorkommende reinste Zinn ist das Malaccazinn, dann das Bancazinn, welche nur Spuren von Kupfer, Blei und Eisen enthalten, es folgt englisches Kornzinn, darauf englisches Blockzinn, weniger rein sind sächsisches und böhmisches Bergzinn und andere Zinnsorten, welche geringe Mengen Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Blei, Kupfer, Eisen, seltener Mangan, Molybdän und Wolfram enthalten, die grösstentheils beim Lösen solchen Zinns

in Salzsäure als schwarzes Pulver hinterbleiben. Der Verbrauch an Zinn in Europa und Nordamerika betrug 1879 nahezu 680 000 Ctr.

Chemisch reines Zinn wird aus Metazinnoxyd dargestellt, das beim Behandeln von englischem Zinn mit Salpetersäure als weisses Pulver entsteht, mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen, zur Entfernung etwa vorhandenen Antimonoxyds mit Salzsäure oder Weinsäurelösung digerirt, hinterher mit Wasser ausgewaschen und getrocknet werden muss. Es wird mit Russ oder Zuckerkohle gemengt in einem Kohlentiegel erhitzt, dabei reines Zinn reducirt ( $\text{SnO}_2 + \text{C}_2 = \text{Sn} + 2\text{CO}$ ).

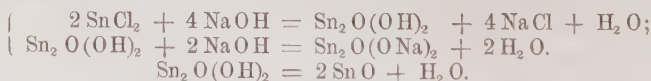
Zinn ist ein schwach bläulichweisses, glänzendes Metall von 7.294 spec. Gewicht bei 12.8° (Matthiessen), das im reinsten Zustande unebenen, gewöhnlich aber bei krystallinischer Structur körnigen oder hakigen Bruch besitzt, beim Biegen ein eigenthümliches Geräusch, das Zinngeschrei, hören lässt, was von Wärmeentwicklung begleitet die Folge gegenseitiger Reibung seiner Krystalltheilchen ist und bei wiederholtem Biegen, auch nach seinem Auswalzen, aufhört. Es ist geschmacklos, riecht selbst nicht, nimmt aber in Berührung mit thierischen Stoffen einen eigenthümlichen Geruch an, schmilzt bei 232.7° (Person), zieht sich beim Erstarren wenig zusammen, verdampft bei Weissgluth, zwischen 1450 bis 1600° (Carnelley und Williams). Lässt man geschmolzenes Zinn in einem Tiegel theilweis erkalten und giesst den noch flüssig gebliebenen Theil aus, so zeigt sich innen die Tiegelwandung mit Nadeln, Säulen oder Tafeln ausgekleidet. Es krystallisirt in tetragonalen Prismen und Pyramiden von 7.18 spec. Gewicht beim Einwirken eines schwachen galvanischen Stroms auf Zinnchlorürlösung, es wird besonders schön krystallisirt erhalten, wenn man auf die mit Salzsäure angesäuerte Zinnchlorürlösung vorsichtig Wasser schichtet und eine Zinnstange hineinsteckt. Auch eine Zinnstange scheidet aus angesauerter Zinnchlorürlösung glänzende, zusammenhängende Zinnblättchen aus, einen sog. Zinnbaum, arbor jovis, der zuerst 1786 von Ilse mann erhalten wurde.

Zinn ist härter als Blei, aber weicher als Gold, lässt sich leicht zu dünnen Platten, Zinnfolie oder Stanniol, ausschlagen und walzen, bei 100° auch zu allerdings wenig festem Draht ausziehen, bei 200° aber ist es spröde, so dass es sich pulvern lässt. Zinnpulver scheidet sich nach E. Kopp beim Eintauchen von Zinkplatten in 8 bis 10 l mit 40 bis 70 g Zinnchlorür gemischte Zinkchloridlösung von 1.07 bis 1.109 spec. Gewicht aus, wird mit Wasser abgewaschen und nach dem

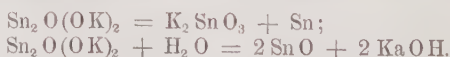
Trocknen in der Zeugdruckerei und Buntpapierfabrikation gebraucht, mit Eiweiss oder Casein auf der Faser befestigt. Blockzinn zerfällt in niederer Temperatur (— 30 bis 35°) unter Aufblähen in graue, stängliche, krystallinische Stücke, bei langer Einwirkung der Kälte gar in ein dunkelgraues, körnig-krystallinisches Pulver (Fritzsche). Nach Lewald zeigt aber in Stangen gegossenes oder gewalztes Zinn dies Verhalten nicht, sondern nur in Blöcke gegossenes, weil in ihm beim Erkalten die gebildeten Krystalle in Folge unregelmässiger Abkühlung eine bedeutende Spannung haben; Rammelsberg schliesst aus diesem Verhalten auf den Dimorphismus des Zinns, das nach dem Schmelzen wahrscheinlich tesserale Krystallformen annimmt, die bei niederer Temperatur in tetragonale übergehen.

Zu erkennen ist Zinn an seinen physikalischen Eigenschaften und den Reactionen, welche seine Verbindungen geben. Zinnverbindungen lassen sich leicht beim Erhitzen in der inneren Löthrohrflamme auf Kohle reduciren, besonders wenn sie vorher mit Soda und etwas Borax oder Kaliumcyanid gemengt sind, das reducirte Zinn zieht sich als kleine, weisse, glänzende Kügelchen in die Kohle; letztere muss daher ausgeschnitten, mit Wasser in einem Achatmörser zerrieben und geschlämmt werden, wobei die zerdrückten Zinnkügelchen als glänzende, weisse Blättchen zurückbleiben. Werden diese mit einer durch Kupferverbindungen grün gefärbten Phosphorsalzperle zusammengesmolzen, so wird sie durch reducirtes Kupferoxydul rothbraun gefärbt. Zinnsalze färben eine Gasflamme nicht, das Funkspectrum von Zinn- oder Zinnchloriddampf aber zeigt neben anderen zwei besonders charakteristische helle Linien (Lecoq de Boisbaudran). In den Reactionen unterscheiden sich Zinnoxydul- und Zinnoxydsalze von einander.

Aus Zinnchlorür- und Zinnoxydulsalz-Lösungen, welche Lackmus röthen und an der Luft leicht in Oxydsalzlösungen übergehen, fallen Natriumhydroxyd, Ammoniak, Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat: Weisses, amorphes Zinnhydroxydul, das sich in überschüssigem Natriumhydroxyd als Natriumstannit löst, beim Sieden mit einer zu seiner Lösung nicht genügenden Menge Natronlauge in schwarzes, krystallinisches Zinnoxydul übergeht:

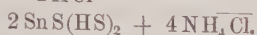
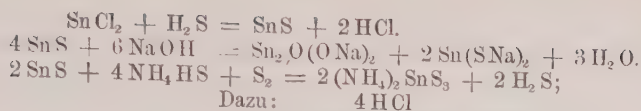


In Ammoniak, Alkali- und Ammoniumcarbonat ist das Zinnhydroxydul unlöslich, seine Lösung in überschüssiger Kalilauge giebt bei schnellem Eindampfen gelöst bleibendes Kaliumstannat und ausscheidendes Zinn, bei langsamem Verdampfen Zinnoxydul:



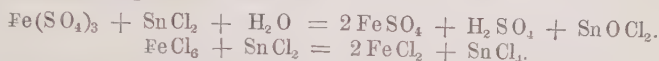
Wasserstoffsulfid oder Ammoniumhydrosulfid fallen dunkelbraunes Zinnsulfür, das sich in Natronlauge als Stannit und Sulfostannit löst, in concentrirter heisser Salzsäure unter Wasserstoffsulfidentwicklung löslich ist, sich auch in Ammoniumhydrosulfid als Sulfostannat löst, wenn dies schwefelhaltig ist; es kann aus letzterer Lösung durch überschüssige Salzsäure Zinnhydrosulfid gefällt werden:



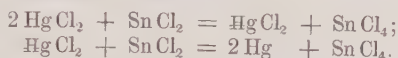


Goldchlorid fällt aus Zinnchlorürlösung oder einer mit Salzsäure gemischten Zinnoxydulsalzlösung einen blaugrauen Niederschlag, ist in der Lösung aber auch etwas Zinnchlorid, so scheidet sich braunrothes bis purpurfarbiges Zinnoxydulsalztannat (Cassius' Goldpurpur) aus ( $3\text{SnCl}_2 + 2\text{AuCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{SnAu}_2(\text{SnO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 12\text{HCl}$ ), nach Debray ist der Niederschlag oft nur Zinnsäure und fein vertheiltes Gold; Bariumcarbonat fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur weisses Zinnhydroxydul, Gerbsäure aus schwach mit Salzsäure angesäuerter Lösung hellgelbes Zinnoxydultannat, Zink fällt daraus metallisches Zinn als graue, schwammige Masse, nach Ansäuern der Lösung mit Salzsäure in glänzenden Prismen.

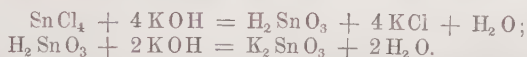
Zinnoxydulsalze und Zinnchlorür wirken auf viele Verbindungen reducirend ein, während sie selbst in Oxydsalze, resp. Chlorid oder Oxychlorid übergehen, z. B. Eisenoxydsulfate und Eisenchlorid verwandelt Zinnchlorür in Eisenoxydulsulfat resp. Eisenchlorür:



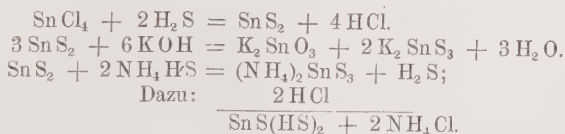
Aus Quecksilberchloridlösungen reducirt es erst Quecksilberchlorür, darnach aus diesem metallisches Quecksilber:



Aus Zinnchlorid- und Zinnoxydsalzlösungen fallen Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat: Weisse, voluminöse Zinnsäure, die sich in überschüssigem Carbonat, auch in wenig Kaliumhydroxydlösung löst, bei grossem Ueberschuss des Kaliumhydroxyds aber aus der Lösung als Kaliumstannat wieder ausscheidet, weil dies nicht in Kaliumhydroxydlösung löslich ist:

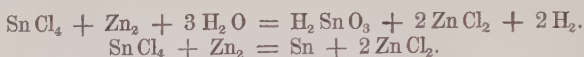


Ammoniak oder Ammoniumcarbonat fallen gleichfalls Zinnsäure, doch nicht bei Gegenwart von Weinsäure; Schwefelsäure fällt nur aus stark verdünnter Zinnchloridlösung weisses Zinnoxydsulfat, das abfiltrirt durch Waschen in Zinnsäure übergeht. Wasserstoffsulfid fällt nach einiger Zeit, Ammoniumhydrosulfid sogleich gelbes Zinnsulfid, das in Alkalihydroxyd und Alkalisulfid, auch in Ammoniumhydrosulfid leicht, in Ammoniak schwer, in Ammoniumcarbonat gar nicht löslich ist, aus seiner Lösung in Ammoniumhydrosulfid, einer Sulfostannatlösung, durch überschüssige Salzsäure als Zinnhydrosulfid wieder gefällt wird:



Zinnsulfid ist auch in heisser concentrirter Salzsäure als Chlorid löslich. Bariumcarbonat fällt alles Zinn aus einer Chloridlösung als Zinnsäure aus, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure verändern die Lösung

nicht, Natriumsulfat oder Ammoniumnitrat geben als kalt gesättigte wässrige Lösungen in erwärmter neutraler Zinnchloridlösung Zinnsäure ( $\text{SnCl}_4 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{NaCl} + 4\text{NaHSO}_4$ ); Zink scheidet aus Zinnchloridlösung erst Zinn aus, dann Zinnsäure, aus salzsäurehaltiger Lösung aber nur Zinn:



Von dem Zinnchlorid und der Zinnsäure unterscheiden sich Metazinnchlorid und Metazinnsäure (s. unten) durch Verschiedenheit folgender Reactionen: Kaliumcarbonat fällt aus Metazinnchloridlösung voluminöse Metazinnsäure, die im Ueberschuss des Reagens unlöslich ist, sich aber theilweis auf Zusatz von Wasser löst; Ammoniak oder Ammoniumcarbonat fallen aus Metazinnchloridlösung Metazinnsäure auch bei Gegenwart von Weinsäure; Schwefelsäure fällt auch aus nicht zu stark verdünnter Metazinnchloridlösung weisses Metazinnoxysulfat, dem durch Waschen mit Wasser Schwefelsäure entzogen wird; Gerbsäure giebt nach einigen Stunden in Metazinnchloridlösung gelblich weissen Niederschlag; Zinnchlorür färbt Metazinnchloridlösung gelb, Zinnchloridlösung nicht.

Zur quantitativen Bestimmung des Zinns wird es in das Oxyd übergeführt, aus dessen Menge die des Zinns berechnet. Das Oxyd ist dazu direct darzustellen aus antimonfreiem Zinn des Handels, aus Legirungen und solchen Verbindungen, welche keine feuerbeständige Säuren oder Chloride enthalten. Es werden davon nach passender Zerkleinerung etwa 0.5 bis 0.7 g in einem Glaskölbchen allmählig mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. übergossen, die Einwirkung der Säure schliesslich durch Digeriren auf einem Wasserbade unterstützt, bis die ausscheidende Metazinnsäure rein weiss geworden ist. Dann wird die Lösung sammt Metazinnsäure in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Metazinnsäure auf einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen in einem gewogenen Porcellantiegel über der Gebläseflamme geglüht: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Zinnoxys.  $\text{SnO}_2$ , von dem 100 Th. = 78.66 Th. Zinn entsprechen. — Oder es wird eine gewogene Menge Zinn oder Zinnverbindung als Chlorid gelöst, die Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, ohne dass eine Trübung eintritt, dazu concentrirte wässrige Lösung von Natriumsulfat oder Ammoniumnitrat gesetzt, bis diese keine Zinnsäure mehr ausfällen und das Gemisch einige Zeit erwärmt. Die gefällte Zinnsäure wird nach dem Auswaschen auf einem Filter gesammelt, getrocknet und durch Glühen in einem gewogenen Porcellantiegel in Zinnoxid übergeführt, dieses wird gewogen.

Zur Bestimmung des Zinns als Oxyd wird es häufig bei Trennung von anderen Metallen erst in Sulfür oder Sulfid übergeführt. Das durch Wasserstoffsulfidgas aus schwach salzsaurer Zinnoxidulsalzlösung gefällte Zinnsulfür, ebenso das dadurch aus erwärmter schwach salzsaurer Zinnoxidsalzlösung ausgeschiedene Zinnsulfid wird abfiltrirt und erst mit Kochsalzlösung, dann mit etwas Essigsäure enthaltender Ammoniumacetatlösung gewaschen, sonst geht es leicht mit durchs Filter. Nach dem Auswaschen wird es getrocknet, in einem Porcellantiegel vorsichtig geglüht, bis kein Schwefeldioxyd mehr entweicht, es wird dabei vollständig in Zinnoxid umgewandelt, wenn man den Tiegel zuletzt stark glüht nachdem man einige Stückchen Ammoniumcarbonat dazu gelegt hatte, oder das Zinnsulfid vor dem Glühen mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure befeuchtete.

Um das Zinn des Handels auf Verunreinigungen prüfen zu können wird es in Späne geschnitten mit mässig verdünnter Salpetersäure erwärmt, bis daraus

weisse Metazinnsäure entstanden ist. Dann wird das Ganze zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser digerirt und die Lösung filtrirt. Der zurückgebliebenen Metazinnsäure ist bei einem Gehalt des Zinns an Antimon Antimonoxyl beigemischt, das ihr warme Weinsäurelösung entzieht, aus dem filtrirten Auszuge wird das Antimon durch Wasserstoffsulfid als orangerothes Antimonsulfid gefällt. Die von der Metazinnsäure aber abfiltrirte wässrige Flüssigkeit ist zu prüfen auf Blei: Sie darf mit Natriumsulfat versetzt kein weisses Bleisulfat ausscheiden; auf Kupfer: Sie darf nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak nicht blau gefärbt erscheinen; auf Eisen: Sie darf durch Kaliumsulfocyanat nicht roth gefärbt werden; auf Arsen: Giebt sie mit Schwefelsäure vermisch bis zum Austreiben aller Salpetersäure im Wasserbade eingedampft einen Rückstand, so darf dessen wässrige Lösung in den Marsh'schen Apparat gebracht keinen Arsenwasserstoff entwickeln. Ein Arsengehalt des Zinns verräth sich auch beim Erhitzen desselben mit Kaliumcyanid und Soda in der Löthrohrflamme auf Kohle durch einen knoblauchartigen Geruch, und bildet sich dabei ein weisser, in der Hitze mit schwach bläulich-grünem Schein flüchtiger Beschlag, so deutet er auf Antimon hin. Zinn, welches Arsen, Antimon, Kupfer, auch Wismuth, Molybdän und Wolfram enthält, hinterlässt beim Lösen in mässig verdünnter erwärmter Salzsäure einen Theil dieser Metalle als schwarzes Pulver, ein Theil des Arsens und Antimons aber entweicht beim Lösen des Zinns in Salzsäure im Marsh'schen Apparat als Arsen- resp. Antimonwasserstoff, welche durch Einleiten in Silbernitratlösung neben einander erkannt werden (I. 583).

In der Pharmacie findet Zinn selten Anwendung, es dient zur Darstellung eines chemischen Reagens, früher aber wurde es nicht nur zur Darstellung einiger Medicamente, sondern auch als Zinnfeile, *Stannum limatum*, *Limatura stanni*, in Latwergen oder Bissen als wurmtreibendes Mittel innerlich gegeben. Man stellte sie durch Reiben des beinahe bis zum Schmelzen erhitzten Zinns in einem bis zu der gleichen Temperatur erhitzten eisernen Mörser dar, oder goss das geschmolzene Metall in eine mit Kreide ausgefütterte Büchse und schüttelte es darin bis zum Erkalten; dann wurde es gesiebt, durch Waschen mit Wasser von Kreide befreit und getrocknet. Viel Zinn wird in der Industrie zum Guss verbraucht, meist mit Blei, auch mit Antimon versetzt, zur Darstellung von Röhren, Platten, Blech, Folie (Stanniol) zum Belegen von Leisten, Rahmen, zum Einhüllen von Thee, Chocolate, Schnupftaback, Käse u. s. w., es dient zum Verzinnen von Hausgeräth, Kesseln, Eisenblech, Nägeln, Draht, Drahtgeweben, endlich zur Darstellung von Legirungen.

Verbindungen des Zinns. Eine Verbindung des Zinns mit Wasserstoff ist nicht bekannt, dagegen kennt man Verbindungen desselben mit Nichtmetallen, mit denen es meistens sich direct vereinigt: Erhitztes Zinn verbindet sich mit Chlor zu Chlorid, mit Joddampf zu Jodür und Jodid, schon in Berührung mit Brom wird fein zertheiltes Zinn zu Bromid. In hoher Tem-

peratur verbrennt es an der Luft mit heller, weisser Flamme zu Oxyd, es zersetzt auch Wasserdampf in Glühhitze unter Wasserstoffentwicklung und wird Oxyd; Zinnfolie (Stanniol) entzündet sich nach einiger Zeit von selbst in Schwefeldampf und giebt Zinnsulfid unter Feuererscheinung, ebenso verbindet es sich unter Erglühen mit Schwefel, wenn man ihn mit über seinen Schmelzpunkt erhitztem Zinn mengt, auch in Selendampf wird erhitztes Zinn in Selenid verwandelt. Wird fein vertheiltes Zinn in Phosphordampf erhitzt, so entsteht ein silberweisses, sehr sprödes Phosphorzinn,  $\text{SnP}$ , das leicht in Salzsäure sich löst, aber von Salpetersäure nicht angegriffen wird (v. Schrötter); ein anderes silberweisses, nicht sehr sprödes, mit dem Messer sogar schneidbares Phosphorzinn entsteht beim Aufwerfen von Phosphor auf geschmolzenes Zinn, oder beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Zinn und glasiger Phosphorsäure (Pelletier, Ländgrebe), es entsteht auch beim Ueberleiten von Phosphordampf über geschmolzenes Zinn im Wasserstoffgasstrom (Vigier). Das im Handel vorkommende Phosphorzinn, welches statt des Phosphorkupfers zur Darstellung von Phosphorbronze (S. 561) Anwendung findet, enthält 95·9 und 98·9 Proc. Zinn (Natanson und Vortmann).

Unter Bildung von Salzen löst sich Zinn in vielen Säuren, langsam in Salzsäure als Chlorür, schneller in Salpeter-Salzsäure als Chlorür und Chlorid; heisse concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel in Zinnoxysulfat ( $\text{Sn}_2 + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{S} + 2 \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ), bei überschüssigem Zinn in schwer lösliches Zinnoxysulfat ( $2 \text{Sn}_2 + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{S} + 4 \text{SnSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ); letzteres entsteht langsam unter Wasserstoffentwicklung auch beim Einwirken heisser verdünnter Schwefelsäure auf fein vertheiltes Zinn. Fein vertheilt löst es sich in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung jeder Erhitzung, es entstehen Zinnoxysulfat und etwas Ammoniumnitrat ( $2 \text{Sn}_2 + 10 \text{HNO}_3 = 4 \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ); mässig verdünnte Säure bildet damit Zinnoxysulfat, das sich löst, doch bald unter Abscheidung von Zinnsäure zersetzt; durch concentrirte Salpetersäure aber wird das Zinn unter Erhitzung zu Metazinnoxysulfat oxydirt, das fast ganz ungelöst bleibt und sich auf Zusatz von vielem Wasser löst, wenn es mit grossem Ueberschuss von Salpetersäure unter Verhütung jeder Erhitzung dargestellt wurde und lange Zeit mit der Salpetersäure in Berührung blieb (s. unten). Auch in heisser Kalilauge löst sich Zinn unter Bildung eines Kaliumstannits, etwas auch in heissen wässrigen Lösungen von Ammoniumchlorid, Natriumchlorid u. a. Salzen.



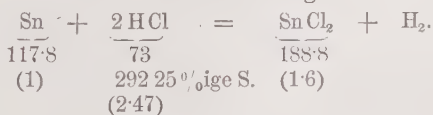
Mit vielen Metallen giebt das Zinn Legirungen. Mit Kalium vereinigt es sich ohne Anwendung von Wärme, mit Natrium beim Schmelzpunkt des Zinns; mit Blei lässt es sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, die Legirungen sind härter und leichter schmelzbar als jedes Metall für sich, sie dienen zur Anfertigung von Gefässen, Apparaten, von Stämmen, Schnellloth (S. 401); Wittstein fand in Kapseln, welche zum Verschlass von Flaschen dienten, 90 bis 99.4 Proc. Blei neben Zinn. Zinnfolie, in welche Schnupftaback, Käse u. dgl. verpackt ist, ist meistens sehr bleihaltig. Eine Legirung 4 Sn : 9 Pb ist im Vergleich zu zinnreicheren Legirungen sehr widerstandsfähig gegen Wasser, Essig, Kochsalzlösung, überhaupt werden allen Zinnbleilegirungen durch diese Flüssigkeiten so unwesentliche Mengen Metall entzogen, dass eine gesundheitsgefährliche Wirkung daraus gefertigter Küchengeräthe nicht zu befürchten ist (Knapp). Durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Zinn werden Legirungen, Bronzen, erhalten, welche nicht gleichmässig zusammengesetzt bleiben, sich beim Erkalten entmischen und beim Ablöschen in kaltem Wasser nicht spröde, sondern so geschmeidig werden, dass sie sich hämmern, im Prägestock prägen lassen, deshalb zu Medaillen oft verwendet werden; derartige Legirungen s. S. 560. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich Zinn mit Quecksilber unter Temperaturerniedrigung zu einem Amalgam, schneller wenn Quecksilber in geschmolzenes Zinn gegossen wird, und je nach der Menge des ersteren entsteht ein flüssiges, breiiges oder krystallinisches Amalgam, das erst über dem Siedpunkt des Quecksilbers, nach de Souza bei 440°, alles Quecksilber wieder abgiebt; Zinnamalgam dient zum Belegen von Spiegelglas.

Mit Chlor, Jod, Brom und Fluor bildet Zinn je zwei Verbindungen, welche in ihrer chemischen Constitution übereinstimmen, von denen die eine ein zweiwerthiges, die andere ein vierwerthiges Zinnatom enthält:

|                    |             |                    |              |
|--------------------|-------------|--------------------|--------------|
| Sn Cl <sub>2</sub> | Zinnchlorür | Sn Cl <sub>4</sub> | Zinnchlorid  |
| Sn J <sub>2</sub>  | Zinnjodür   | Sn J <sub>4</sub>  | Zinnjodid    |
| Sn Br <sub>2</sub> | Zinnbromür  | Sn Br <sub>4</sub> | Zinnbromid   |
| Sn F <sub>2</sub>  | Zinnfluorür | Sn F <sub>4</sub>  | Zinnfluorid. |

Von diesen ist das Zinnfluorid noch nicht rein dargestellt worden, die folgenden bieten pharmaceutisches Interesse:

Zinnchlorür (Stannochlorid, Zinnchlorid), Sn Cl<sub>2</sub>, krystallisirt Sn Cl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O. Eine Lösung des Zinns in Salzsäure, welche Zinnchlorür enthält, ist lange mit solcher von Zinn in Salpeter-Salzsäure, einer Zinnchloridlösung, verwechselt worden, zuerst 1792 von Pelletier von dieser unterschieden worden. Zinnchlorür bildet sich beim Erhitzen eines Gemenges von Zinn mit Quecksilberchlorür (Hg Cl<sub>2</sub> + Sn = 2 Hg + Sn Cl<sub>2</sub>), oder mit nicht mehr als seiner doppelten Menge Quecksilberchlorid (Hg Cl<sub>2</sub> + Sn = Hg + Sn Cl<sub>2</sub>), ferner beim Erhitzen von Zinn in Wasserstoffchloridgas, oder beim Einwirken heisser Salzsäure auf Zinn unter Wasserstoffentwicklung:



Es wird ein Theil geraspeltcs Zinn in einem Glaskolben mit 4 Th. 25procentiger Salzsäure übergossen, gelinde erwärmt bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt, die Lösung durch Asbest oder Glaswolle filtrirt und bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Bei ihrem Erkalten krystallisirt das Zinnchlorür (Zinnsalz) aus. Es wird auf einem Glastrichter gesammelt, mit salzsäurehaltigem Wasser etwas abgewaschen, dann auf einem porösen Stein ausgebreitet ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Zur Lösung ist mehr als die berechnete Menge Salzsäure zu nehmen, damit nicht basisches Chlorür entstehen, das gelöste Chlorür auch nicht so leicht sich in Chlorid und ausscheidendes basisches Chlorür zersetzen kann (s. unten). Durch Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung wird die Lösung des Zinns in Salzsäure sehr beschleunigt, weil Platin reducirt wird, dies sich auf dem Zinn niederschlägt und bei Gegenwart der Salzsäure ein galvanischer Strom erregt wird; das Platin selbst geht nicht in Lösung.

Krystallisirtes Zinnchlorür bildet wasserhelle, luftbeständige, geruchlose, widrig metallisch schmeckende, monokline Prismen von 2·71 spec. Gewicht bei 15·5° (Penny). Es löst sich in 0·37 Th. Wasser unter Erkaltung klar auf, ebenso in Weingeist. Seine Lösung in salzsäurehaltigem Wasser wurde früher als

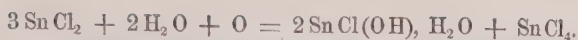
Stannum chloratum liquidum in der Medicin verwendet und gewonnen, indem man die in oben angegebener Weise aus 1 Th. Zinn in 4 Th. Salzsäure gewonnene Lösung bis zu 12 Th. mit Wasser verdünnte.

Krystallisirtes Zinnchlorür schmilzt gegen 40° in seinem Krystallwasser, die Schmelze erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; es zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in basisches Chlorür unter Wasserstoffchloridgasentwicklung; nur im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure verliert es allmählig sein Krystallwasser, es bleibt wasserfreies Zinnchlorür als fast weisse, durchscheinende, fettglänzende Masse von muschligem Bruch zurück, die bei 250° schmilzt und kurz vor Rothgluth, jedoch nicht unzersetzt, siedet.

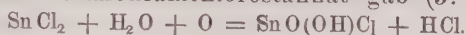
Wird eine concentrirte, klare, wässrige Zinnchlorürlösung mit vielem Wasser gemischt, so trübt sie sich unter Abscheidung eines basischen Chlorürs,  $2\text{SnCl}(\text{OH})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , das sich in Salzsäure wieder löst:



Dasselbe basische Chlorür veranlasst die Trübung einer Zinnchlorürlösung beim Stehen an der Luft, weil deren Sauerstoff darauf einwirkt, Zinnchlorid in Lösung geht:



In einer ziemlich concentrirten wässrigen Zinnchlorürlösung hatte sich bei nicht sehr dichtem Verschluss nach 1 bis 2 Jahren eine feste Schicht von durchscheinender, gelblicher, gallertartiger Chlorzinnsäure,  $\text{SnO}(\text{OH})\text{Cl}$ , abgeschieden, die sich beim Erhitzen in Wasserstoffchlorid und Zinnsäure zersetzte, mit Natronlauge Natriumchlorid und Natriumstannat, mit Ammoniak Ammoniumchlorostannat gab (J. W. Mallet):

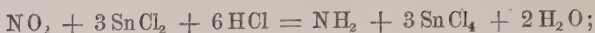


Um Zinnchlorürlösung vor der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu schützen, bedeckt man sie mit einer 1 cm hohen Schicht Petroleum (Mohr); um ihre Umwandlung in Chlorid einige Zeit zu verhüten lässt man sie in verschlossenen Gefäßen mit einem Stückchen Zinn stehen, welches entstehendes Zinnchlorid gleich wieder zu Zinnchlorür reducirt ( $\text{SnCl}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnCl}_2$ ).

Die reducirende Wirkung des Zinnchlorürs auf gewisse Metalloxydsalze und Chloride ist schon S. 615 erwähnt, es können bei diesen Reductionen Metalle oder niedrigere Sauerstoff- resp. Chlorverbindungen entstehen. Es wirkt in gleicher Weise reducirend auf Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs mit Ausnahme des Stickstoffoxyduls: Kommt eine concentrirte salzsaure Lösung des Zinnchlorürs mit Stickoxydgas zusammen, so entstehen Zinnchlorid und Hydroxylamin ( $3\text{SnCl}_2 + 6\text{HCl} + 2\text{NO} = 3\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_2(\text{OH})$ ); wirkt sie auf Lösungen von Nitriten, so giebt sie mit der aus ihnen frei werdenden salpetrigen Säure neben Zinnchlorid Stickoxydulgas ( $2\text{SnCl}_2 + 4\text{HCl} + 2\text{HNO}_2 = 2\text{SnCl}_4 + \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ ); kommt sie mit Salpetersäure (1·4 spec. Gew.) zusammen, so entstehen zuerst Zinnchlorid und Hydroxylamin, letzteres wird aber weiter durch Zinnchlorür zerlegt, es entstehen Ammoniak und Wasser (von Dumreicher):



Reducirend wirkt es in concentrirter salzsaurer Lösung auch auf sog. Nitroverbindungen, organische Verbindungen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome ihrer Radikale durch das Radikal  $\text{NO}_2$  ersetzt sind. Sie gehen nicht nur wie Beilstein fand durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure in sog. Amidoverbindungen, organische Verbindungen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome ihrer Radikale durch das Radikal  $\text{NH}_2$  ersetzt sind, über, sondern auch nach Spiegelberg beim Umschütteln oder Erwärmen mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung nach der Gleichung:



oder als Beispiel Orthonitrobenzoësäure giebt Orthoamidobenzoësäure:



Mit den Chloriden der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden bildet Zinnchlorür wasserhaltige, in Wasser lösliche krystallisirbare Doppelchloride, z. B. Kaliumzinnchlorür,  $\text{SnK}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Bariumzinnchlorür,  $\text{SnBaCl}_4$ ,  $4 \text{H}_2\text{O}$ , Ammoniumzinnchlorür,  $\text{Sn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Zu prüfen ist Zinnchlorür in salzsaurer Lösung wie die salzsaure Lösung des Zinns auf Verunreinigungen, bei Gegenwart von Zinnchlorid giebt seine Lösung mit Goldchlorid keinen blaugrauen, sondern einen mehr oder weniger purpurfarbigen Niederschlag. Das im Handel vorkommende Chlorür, Zinnsalz, das als feste Salzmasse, oder in 12 und 25 procentiger salzsaurer Lösung erscheint, ist auch auf zugemischte Sulfate des Zinks, Magnesiums und Natriums zu prüfen; sie bleiben beim Uebergiessen des zerriebenen Salzes mit der fünffachen Menge absolutem Weingeist als krystallinisches Pulver ungelöst zurück, das nicht mit einem zarten, pulvrigen oder flockigen Absatz zu verwechseln ist, den ein lange an der Luft aufbewahrtes Chlorür giebt. Das Zinnchlorür wird als Reagens zur Nachweisung von Gold und Quecksilber, als Reductionsmittel vieler chemischer Verbindungen angewendet, es dient in der Färberei als Reductionsmittel des Indigos, als Beizmittel namentlich um den rothen Farbstoff der Cochenille und des Krapps auf den Gewebefasern zu befestigen, es wird als Beize bei der Verzierung eiserner Geschirre und zu anderen technischen Zwecken verwendet.

Zinnchlorid (Stannichlorid, Zinntetrachlorid),  $\text{SnCl}_4$ , krystallisirt  $\text{SnCl}_4$  mit 3, 5 oder 8  $\text{H}_2\text{O}$ . Das schon 1605 von Libavius gekannte wasserfreie Chlorid wurde damals durch Destillation von Zinn oder dessen Amalgam ( $4 \text{Sn} : 1 \text{Hg}$ ) mit Quecksilberchlorid gewonnen ( $\text{Sn} + 2 \text{HgCl}_2 = \text{SnCl}_4 + 2 \text{Hg}$ ), zuerst „Liquor“ oder „Spiritus argenti vivi sublimati“, später „Spiritus fumans Libavii“ genannt. Wasserfreies Chlorid bildet sich beim Ueberleiten von Chlorgas über Zinnfolie oder in geschmolzenes Zinn, in letzterem Falle unter prachtvoller Feuererscheinung ( $\text{Sn} + 2 \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$ ), ferner beim Einwirken von Chlor auf Zinnchlorür ( $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$ ), beim Erhitzen von Natriumchlorid mit Zinnoxysulfat ( $4 \text{NaCl} + \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 = \text{SnCl}_4 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Leitet man trocknes Chlorgas langsam in eine Retorte zu Stanniol oder schmelzendem Zinn, so destillirt Zinnchlorid über, es wird nach dem Schütteln mit Zinnfeile von überschüssigem Chlor befreit durch Rectification gereinigt. Es ist eine farblose, dünne, widrig metallisch, ätzend schmeckende Flüssigkeit von 2.234 spec. Gew. bei  $15^\circ$ , die bei  $-29^\circ$  noch nicht fest wird, bei  $120^\circ$  siedet, farblosen Dampf von 9.199 spec. Gew. giebt (Dumas). Es löst in Siedhitze Schwefel, Phosphor,



Jod, mischt sich mit Brom, Kohlenstoffsulfid in jedem Verhältniss, mit Terpentinöl unter Erhitzung und Entzündung.

Wasserfreies Zinnchlorid raucht an der Luft, weil es mit deren Wasserdampf sich zu Zinnchloridhydrat,  $\text{SnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ , vereinigt (Casselmanu); dasselbe tritt als farbloses, krystallinisches Sublimat neben wasserfreiem Chlorid auf, wenn nicht ganz trocknes Chlorgas auf schmelzendes Zinn einwirkt (Th. Scheerer). Wird eine hinreichend concentrirte Zinnchloridlösung längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich daraus ein anderes Hydrat in undurchsichtigen, monoklinen Krystallen aus,  $\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ , welche auch bei Abschluss jeder Feuchtigkeit schon bei Sommerwärme zerfliessen, und wird eine minder concentrirte Lösung längere Zeit gut abgekühlt hingestellt, so schiessen daraus grosse, wasserhelle, durchsichtige, monokline Krystalle an,  $\text{SnCl}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ , welche noch leichter als die vorigen in der Wärme zerfliessen (Gerlach).

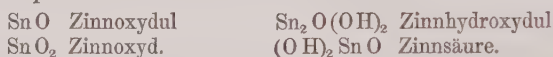
In Wasser löst sich wasserfreies Zinnchlorid unter starker Erhitzung auf; seine sehr verdünnte wässrige Lösung scheidet bei längerem Stehen, oder beim Sieden Zinnsäure aus, sie enthält bald Metazinnchlorid. Mit den verschiedensten Verbindungen vereinigt sich wasserfreies Zinnchlorid direct, unter anderen mit Ammoniak, Stickstofftrioxyd, Phosphorpentachlorid, Schwefelchlorid zu grösstentheils krystallinischen Verbindungen, auch bildet es mit mehreren Metallchloriden Doppelchloride, unter anderem mit Ammoniumchlorid das

Ammoniumzinnchlorid (Ammoniumstannichlorid),  $\text{Sn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6, = \text{SnCl}_4, 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , welches früher unter dem Namen Pinksalz im Handel vorkam und in der Färberei Verwendung fand. Dies scheidet sich als weisses Pulver aus einer genügend weit verdampften heissen Lösung von 25 Th. Zinnchlorid und 11 Th. Ammoniumchlorid in Wasser beim Erkalten aus, und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in kleinen, luftbeständigen Octaëdern von 2.387 spec. Gew. aus, die in 3 Th. kaltem Wasser löslich sind. Seine concentrirte Lösung bleibt beim Sieden unverändert, die verdünnte scheidet Zinnsäure aus.

Zinnchlorid ist wie Zinn in salzsaurer Lösung auf Verunreinigungen zu prüfen, auch auf Zinnchlorür, das sich durch die Entstehung eines purpurfarbigen Niederschlags auf Zusatz von Goldchlorid zu seiner Lösung, sowie durch Ausscheidung von Quecksilber aus erwärmter Lösung nach Zusatz von Quecksilberchlorid verrathen würde. Es wird hauptsächlich als Beize in der Färberei gebraucht, oft mit Zinnchlorür zusammen. Zinncomposition (Zinnlösung, Physik, Rosirsalz) bereiteten früher die Färber selbst durch Lösen von Zinn in Salpetersäure nach Zusatz von Kochsalz oder Salmiak, auch durch Lösen desselben in Salpeter-Salzsäure, wobei die Lösung je nach Menge der

angewandten Säuren neben Chlorid auch Chlorür enthielt; jetzt gebrauchen sie meistens das im Handel vorkommende Chlorid,  $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Für Färber wird solche Zinnsolution nach Bronner dargestellt, indem man möglichst reines, namentlich eisen- und sulfatfreies Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure löst, auf 100 Th. Zinnchlorür im Maximo 18 Th. Kaliumchlorat zusetzt, bis die Lösung beginnt sich gelb zu färben und Chlor zu entwickeln, Ueberschuss des letzteren wird durch Zusatz von Zinnchlorür entfernt; dass in der fertigen Lösung auch Kaliumchlorid enthalten ist schadet bei Anwendung derselben nicht.

Mit Sauerstoff bildet Zinn zwei Oxyde, denen zwei Hydroxyde entsprechen:



Im Oxydul und Hydroxydul ist das Zinn zweiwerthig, im Oxyd und der Zinnsäure vierwerthig. Die leichte Verkalkung des Zinns war schon lange bekannt, als B. Pelletier 1792 zeigte, dass das Zinn sich in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinige und mit beiden Oxyden verschiedene Salze bilde, ein von Berzelius 1812 angenommenes drittes Oxyd, Zinnsesquioxyd,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ , wurde bald wieder von Davy, Gay-Lussac und ihm selbst aufgegeben. Das Oxydul ist ein eine Base bildendes Oxyd, das Oxyd aber kann in den verschiedenen damit darzustellenden Verbindungen als ein eine Base oder Säure bildendes Oxyd aufgefasst werden.

Zinnoxydul (Zinnmonoxyd),  $\text{SnO}$ . Bildet sich beim Erhitzen von Zinnhydroxydul in einer Wasserstoffgas- oder Kohlendioxydgas-Atmosphäre, also bei Luftabschluss, unter Wasserentwicklung ( $\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2 = 2\text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ ); beim Kochen desselben mit einer zu seiner Lösung ungenügenden Menge Kaliumhydroxydlösung (Fremy); beim Digeriren eines gut ausgewaschenen Hydroxyduls bei  $56^\circ$  mit einer Lösung von Zinnoxydul in wenig überschüssiger Essigsäure von 1.06 spec. Gew. (Roth). Es entsteht ferner bei raschem Eindampfen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Zinnchlorürlösung, beim Glühen einer Mischung von Zinnchlorür und Natriumcarbonat ( $\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{SnO} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$ ), endlich beim Glühen von Zinnoxyduloxalat bei Luftabschluss ( $\text{SnC}_2\text{O}_4 = \text{SnO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ ) (Liebig).

Zu seiner Darstellung lässt man eine Zinnchlorürlösung, am besten mit einem Stückchen Zinn eindampfen, welches etwa entstehendes Chlorid gleich wieder reducirt, zerreibt das zurückbleibende Chlorür mit seiner 1.6fachen Menge krystallisirtem Natriumcarbonat, bis ein breiiges Gemenge entstanden ist und erhitzt dies im Sandbade, bis es schwarz geworden ist. Das entstandene Oxydul wird hier vor der Einwirkung des atmosphä-

rischen Sauerstoffs durch das entstandene Kochsalz geschützt. Die Masse wird mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt oder durch Silbernitrat getrübt wird, das ungelöst bleibende Zinnoxidul in mässiger Wärme getrocknet.

Zinnoxidul ist gewöhnlich ein schwarzes Pulver von 6.66 spec. Gew., mittelst kochender Kalilauge aus Zinnhydroxydul gewonnen aber ein krystallinisches Pulver von 6.11 spec. Gew., mittelst Ammoniak aus Zinnchlorürlösung gewonnen ist es mennigroth, durch Digestion von Zinnhydroxydul mit Zinnoxidulacetatlösung dargestellt bildet es schwere, harte, rothe Krystallkörner. Es ist geruch- und geschmacklos, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, geht beim Erhitzen und beim Berühren mit glühendem Eisen unter Feuererscheinung in Oxyd über. Durch Kohle und Wasserstoff wird es in Glühhitze, durch Kalium bei geringerer Erhitzung zu Metall reducirt, ebenso zum Theil beim Schmelzen mit Kaliumcyanid. In Chlor verglimmt es unter Bildung von Oxyd und Chlorid (Weber). In Wasser ist es unlöslich, auch in Alkalihydroxydlösung, langsam löst es sich in siedender Ammoniumchloridlösung (H. Rose).

Zinnhydroxydul,  $\text{Sn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2$ , fällt als weisser, geruch- und geschmackloser Niederschlag aus Zinnchlorürlösung auf Zusatz von überschüssiger Alkalicarbonatlösung aus ( $2\text{SnCl}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2 + 4\text{KCl} + 2\text{CO}_2$ ), muss mit luftfreiem, warmen Wasser bei Luftabschluss ausgewaschen und bei nicht über 80° getrocknet werden, da es feucht sich an der Luft leicht höher oxydirt. Sein Verhalten beim Erhitzen s. oben; es ist in überschüssiger Kaliumhydroxydlösung löslich, das Verhalten dieser Lösung beim Sieden und Eindampfen s. S. 614.

Zinnoxid (Zinndioxyd),  $\text{SnO}_2$ , findet sich meistens mit etwas Eisenoxyd und Quarz gemengt als Zinnstein an mehreren Orten (S. 610), bildet selten farblose, meistens braungelbe bis schwarze, durchsichtige bis durchscheinende, harte, mehr oder weniger glänzende, tetragonale, vielfach combinirte Prismen von 6.8 bis 7 spec. Gew., die von Säuren kaum verändert werden.

Künstlich ist es aus Zinn zu erhalten, das beim Schmelzen sich mit einer graugelben Haut von zinnhaltigem Oxyd, der Zinnasche bedeckt, beim Sieden mit heller weisser Flamme zu Oxyd, den Zinnblumen, verbrennt, in Glühhitze Wasserdampf zersetzt und sich unter Wasserstoffentwicklung oxydirt. Ausserdem entsteht es beim Glühen von Zinnsäure ( $(\text{OH})_2\text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), beim Erhitzen von Zinnoxidul und Zinnhy-

droxydul unter Luftzutritt, beim Erhitzen von Zinnfolie mit Quecksilberoxyd (1:4), beim Rösten von Schwefelverbindungen des Zinns unter Schwefeldioxydgasentwicklung, beim Hindurchleiten von Zinnchloriddampf und Wasserdampf durch glühende Porcellanröhren ( $\text{SnCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4 \text{HCl}$ ) (D a u b r é e), beim Glühen von Zinnoxiduloxalat unter Luftzutritt ( $\text{SnC}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = \text{SnO}_2 + 2 \text{CO}_2$ ) (A. Vogel).

Zinnoxid ist ein amorphes, weisses bis strohgelbes Pulver von 6.712 spec. Gew. bei  $3.9^\circ$  (Playfair und Joule), wird beim Glühen im Wasserstoffchloridgasstrom tetragonal krystallinisch (Deville), beim Erhitzen für sich vorübergehend pomeranzengelb bis braun. Es ist kaum schmelzbar, feuerbeständig, in Wasser unlöslich, wird von Säuren nicht verändert, nur von concentrirter Schwefelsäure gelöst, aus dieser Lösung aber durch Wasser wieder gefällt.

Zinnsäure,  $\text{H}_2\text{SnO}_3 = (\text{OH})_2\text{SnO}$ , scheidet sich beim Mischen einer Zinnchloridlösung mit nicht überschüssigem Calciumcarbonat, oder mit Ammoniak als weisse, gallertartige, wasserhaltige Verbindung aus, die schwer mit Wasser auszuwaschen ist; löst man sie aber in möglichst wenig Salzsäure und fügt eine concentrirte Natriumsulfatlösung zu, so scheidet sie sich daraus dichter, zum Auswaschen besser geeignet aus. Auch scheidet sie beim Mischen einer Lösung von Alkalistannat mit der zu dessen Zersetzung gerade nöthigen Menge Salzsäure aus ( $\text{K}_2\text{SnO}_3 + 2 \text{HCl} = (\text{OH})_2\text{SnO} + 2 \text{KCl}$ ), sie kann direct durch Einwirkung von nicht zu concentrirter Salpetersäure auf Zinn erhalten werden, wobei erst Stanninitrat entsteht, das sich zersetzt (S. 618), auch scheidet sie sich beim Kochen einer gehörig verdünnten Zinnchloridlösung aus (S. 623).

Die noch feuchte, abgewaschene, weisse, gallertartige Zinnsäure löst sich etwas in Wasser, röthet Lackmuspapier, gleicht nach dem Trocknen Glasstücken, löst sich leicht in Mineralsäuren und Alkalien. Sie geht beim Trocknen sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temperatur, selbst im Vacuum, in

Metazinnsäure über, welche wie Zinnsäure zusammengesetzt ist (Weber), oder nach der Zusammensetzung ihrer Salze zu urtheilen eine polymere Zinnsäure,  $\text{H}_{10}\text{Sn}_5\text{O}_{15}$  ist und sich durch verschiedene Reactionen von Zinnsäure unterscheidet (S. 616), in Salpetersäure vollständig unlöslich ist, in Schwefelsäure zwar aufquillt, durch Waschen mit Wasser aber wieder ganz schwefelsäurefrei wird, endlich beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure sich damit zu salzsaurer Metazinnsäure vereinigt, die zwar in Salzsäure unlöslich ist, aber mit Wasser eine Lösung giebt, welche beim Sieden gerinnt, Zinnsäure ausscheidet.



Metazinnssäure entsteht auch bei längerem Sieden einer Zinnchloridlösung mit überschüssiger Salzsäure, oder mit Salpetersäure bis fast alles Wasserstoffchlorid entwichen ist (H. Rose); sie bleibt beim Uebergiessen von Zinnfolie oder geraspelttem Zinn mit Salpetersäure von 1.35 spec. Gew. unter starker Erhitzung und stürmischer Stickstoffdioxidgasentwicklung als weisses Pulver zurück, welches mit Wasser auszuwaschen ist bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt ( $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2$ ). Die so gewonnene Metazinnssäure hat 4.933 spec. Gew., röthet Lackmus, enthält lufttrocken etwa 20, im Vacuum oder neben Schwefelsäure getrocknet etwa 11.3 Proc. Wasser, ist aber selbst bei derselben Temperatur getrocknet nicht von constantem Wassergehalt.

Beim Behandeln von lufttrockener Metazinnssäure mit concentrirter Salzsäure geht sie in Zinnsäure über (Löwenthal), doch ist die Umwandlung von der Temperatur, der Zeit und der angewandten Menge der Salzsäure abhängig, getrocknete Metazinnssäure ist weniger leicht in Zinnsäure überzuführen (Barfoed).

Beide Oxyde resp. Hydroxyde des Zinns bilden mit Oxy-säuren, Zinnsäure und ebenso Metazinnssäure aber auch mit Basen Salze, von denen keins in der Pharmacie Verwendung findet.

a) Zinnoxidulsalze, Stannosalze, sind meistens farblos, zuweilen gelblich, lösen sich theils in Wasser, theils in Salzsäure, schmecken unangenehm metallisch, gehen unter Sauerstoffaufnahme an der Luft bald in Zinnoxidsalze über, wirken auf viele Verbindungen reducirend. Sie bilden sich beim Lösen von Zinn oder Zinnhydroxydul in Säuren, verlieren beim Glühen ihre Säure wenn sie flüchtig ist und hinterlassen bei Luftzutritt geglüht Zinnoxid; ihre wässrigen Lösungen röthen Lackmus, Zink und Cadmium fallen daraus Zinn. Zinnoxidulsulfat (Stannosulfat),  $\text{SnSO}_4 = \text{O}_2\text{Sn}.\text{SO}_2$ , durch Lösen von Zinn in verdünnter Schwefelsäure erhalten, bleibt beim Verdampfen der Lösung im Vacuum in mikroskopischen Krystallkörnern zurück. Zinnoxidulnitrat (Stannonitrat),  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 = \text{O}_2\text{Sn}(\text{NO}_2)_2$ , ist nur in Lösung bekannt, die sich leicht an der Luft trübt (s. Bildung S. 618).

b) Zinnoxidsalze, Stannisalze, sind wenig untersucht, Sulfat, Nitrat und Phosphat entstehen beim Einwirken der entsprechenden Säuren auf Zinnsäure, die beiden ersten sind in Wasser löslich, Stanniphosphat nicht.

c) Zinnsäure-Salze, Stannate, sind bis auf die Alkalisalze in Wasser unlöslich; die Alkalisalze entstehen beim Zusammenschmelzen von Zinnoxid oder Zinnsäure mit Alkalihydroxyd, oder beim Lösen von Zinnsäure oder Metazinnssäure in heisser Alkalihydroxydlösung. Die in Wasser unlöslichen Salze werden aus den Alkalisalzlösungen durch die entsprechenden Metallsalze gefällt. Nur die Alkalisalze sind krystallisirbar. Zinnsaures Kalium. Kaliumstannat,  $\text{K}_2\text{SnO}_3 = (\text{OK})_2\text{SnO}$ , krystallisirt beim Verdampfen seiner Lösung neben Schwefelsäure in farblosen, glänzenden, ätzend alkalisch schmeckenden, monoklinen Prismen,  $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , welche beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich röthen, sich in Wasser leicht lösen. — Zinnsaures Natrium, Natrium-

stannat,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 = (\text{ONa})_2\text{SnO}$ , entsteht ausser beim Zusammenschmelzen von Zinnoxid mit Natriumhydroxyd beim Zusammenschmelzen von Zinn mit Soda und einem in der Hitze Sauerstoff abgebenden Stoff, wie Chilisalpeter. Aus seiner Lösung krystallisirt es als  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Es wird unter dem Namen Grundir- oder Präparirsalz in den Färbereien und Kattundruckereien als Beizmittel gebraucht, weil seine verdünnte wässrige Lösung in Siedhitze bei Einwirkung von Kohlendioxyd, Schwefelsäure oder Salmiak Zinnsäure auf die damit behandelte Gewebefaser niederschlägt und sie so für Annahme eines Farbstoffs empfänglich macht. Zu diesem Zweck stellt man es dar, indem man fein präparirten Zinnstein mit Natronlauge eindampft, den Rückstand erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser löst und die durch Absetzen geklärte Lösung zur Krystallisation oder zur Trockne verdampft. Das hexagonal krystallisirende Natriumstannat ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem, weshalb seine kalt gesättigte Lösung beim Sieden Salz ausscheidet.

d) Metazinnsäure Salze, Metastannate, entstehen beim Einwirken gewisser Metallhydroxyde auf Metazinnsäure oder salzsaure Metazinnsäure, krystallisiren schlecht oder gar nicht, am besten ist von ihnen Metazinnsäures Natrium, Natriummetastannat, untersucht: Beim Einwirken kalter concentrirter Natronlauge auf Metazinnsäure entstanden ist es ein schwer lösliches, krystallinisch-körniges Salz,  $\text{Na}_2\text{H}_6(\text{SnO}_3)_5$  oder  $\text{Na}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das bei  $60^\circ$  oder beim Sieden seiner Lösung in Metazinnsäure und Natron zerfällt (Fremy); beim Mischen überschüssiger Natronlauge mit einer Lösung von salzsaurer Metazinnsäure fällt es in farblosen oder weissen, durchscheinenden, harten, gummiartigen Körnern nieder,  $\text{Na}_2\text{H}_{16}(\text{SnO}_3)_9$  oder  $\text{Na}_2\text{Sn}_9\text{O}_{19} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , die in Natronlauge und in Weingeist unlöslich sind. Die Metastannate haben wohl eine ähnliche Constitution wie viele Polysilicate (I. 681).

Mit Schwefel verbindet sich Zinn zu zwei Verbindungen, zu

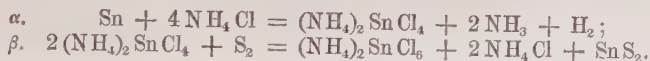
$\text{SnS}$  Zinnsulfür.

$\text{SnS}_2$  Zinnsulfid.

Zinnsulfür (Zinnsulfuret, Zinnmonosulfid, Stannosulfid),  $\text{SnS}$ , bildet sich beim Erhitzen von Schwefel mit über seinen Schmelzpunkt erhitztem Zinn, beim Verbrennen von Zinnfolie in Schwefeldampf, es fällt beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas in Zinnchlorürlösung nieder ( $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{SnS} + 2\text{HCl}$ ). Das in erster Weise erhaltene ist eine bleigraue, blättrige, zähe Masse, die schwerer als Zinn schmilzt (Berthier), das gefällte ist wasserhaltig, amorph, schwarzbraun, wird erst beim Trocknen schwarz; letzteres löst sich fast nicht in reinem Ammoniumhydrosulfid, wohl aber in schwefelhaltigem als Sulfostannat (S. 614), überhaupt in Polysulfidlösungen, aus diesen Lösungen fallen Säuren aber kein Zinnsulfür, sondern Zinnhydrosulfid (S. 615). Wird amorphes Zinnsulfür mit Zinnchlorür zusammengeschmolzen und die Schmelze nach dem Erkalten mit Salzsäure ausgezogen, so hinterbleibt Zinnsulfür in metallglänzenden, bleigrauen Krystallblättchen von 4.973 spec. Gew. (Schneider), das sich schwieriger als das amorphe in heisser Salzsäure löst.

Zinnsulfid (Zinndisulfid, Stannisulfid),  $\text{SnS}_2$ . Zweifelhaft ist es, ob bereits Kunkel im Anfange des 18. Jahrhunderts das Präparat gekannt hat, das nach seiner Zeit unächtes Malergold, Judengold, Aurum mosaicum s. musivum, Musivgold genannt wurde. Man stellte es früher durch Erhitzen eines Gemenges von Zinnamalgam, Schwefel und Salmiak dar, hielt es für quecksilberhaltig und gebrauchte es als antisypilitisches Mittel. P. Woulfe zeigte aber 1771, dass es kein Quecksilber enthalte, Pelletier hielt es für eine Verbindung von Schwefel mit der höchsten Oxydationsstufe des Zinns, Proust für eine Verbindung von Zinn, Schwefel und wenig Sauerstoff, Davy und Berzelius constatirten darin 1812 die Abwesenheit des Sauerstoffs.

Beim Zusammenschmelzen des Zinns mit Schwefel allein entsteht nur Zinnsulfür, es kann Zinnsulfid nicht entstehen, da es in der Hitze grösstentheils in Sulfür und Schwefel zerfällt. Wird dem Gemenge von Zinn und Schwefel aber auch Ammoniumchlorid zugesetzt und das Ganze erhitzt, so entsteht Zinnsulfid; nach Gmelin bildet das Zinn mit dem Ammoniumchlorid erst Ammoniumzinnchlorür, Ammoniak und Wasserstoff ( $\alpha$ ), ersteres dann mit Schwefel unter Entweichen von Ammoniumzinnchlorid und Ammoniumchlorid Zinnsulfid ( $\beta$ ):



Nach anderen Erklärungen dient das Ammoniumchlorid nur dazu durch sein Verdampfen Wärme zu binden, also die Hitze zu mässigen, bei der sich das Sulfid sonst in Schwefel und Sulfür zersetzen würde. Das Sulfid wird hierbei um so leichter gebildet je feiner das Zinn vertheilt ist; das erreicht man dadurch, dass man es als Amalgam verwendet, Quecksilber wirkt bei seinem Verdampfen in gleicher Weise wie Ammoniumchlorid wärmebindend.

Man schmilzt in einem hessischen Tiegel 12 Th. Zinn, trägt 5·5 Th. vorher erwärmtes Quecksilber dazu, lässt erkalten, zerreibt das entstandene Amalgam in einem Porcellanmörser mit 6 Th. gepulvertem Salmiak und 7 Th. Schwefelpulver. Das Gemenge wird in einem zur Hälfte damit gefüllten Glaskolben im Sandbade so lange erhitzt, bis aller Salmiak verdampft ist, Schwefeldämpfe sich zu entwickeln beginnen. Dann lässt man erkalten, zerschlägt den Kolben und trennt das obenauf sitzende bräunlichgelbe Sulfid von darunter befindlichem harten, strahligen Zinnsulfür, dessen Bildung nicht ganz zu vermeiden ist.

Musivgold entsteht ferner beim Erhitzen von Ammoniumzinnchlorür mit Schwefel (s. oben Gleichung  $\beta$ ), beim Erhitzen von 10 Th. Zinnsulfür mit 4 Th. Ammoniumchlorid und 5 Th. Schwefel, oder von 5 Th. Zinnsulfür mit 8 Th. Quecksilberchlorid, wobei gleichzeitig Zinnchlorid und Zinnober entstehen (Woulfe). Es bildet goldfarbene, braungelbe, durchscheinende Schuppen oder sechsseitige Blättchen von 4.425 spec. Gewicht (Boullay), die sich weich anfühlen, beim Glühen zum Theil sublimiren, zum grösseren Theil in Sulfür und Schwefel zerfallen. Es ist in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, löslich als Chlorid in Königswasser, als Kaliumstannat und Kaliumsulfostannat in Kalilauge (S. 615). Mit Jod schmilzt es bei Luftabschluss zu krystallinischem Zinnsulfidjodid,  $\text{SnS}_2\text{J}_4$ , zusammen, das beim Erhitzen in Kohlendioxydgas in glänzenden, dunkelgelben Krystallen sublimirt.

Der gelbe Niederschlag, welchen Wasserstoffsulfidgas in einer Zinnchloridlösung erzeugt, ist zinnsäurehaltiges Zinnsulfid, der in gleicher Weise in salzsaurer Metazinnsäure entstehende Niederschlag ist anfangs weisse Metazinnsäure, die allmählig in braunes Zinnsulfid umgewandelt wird. Das gefällte Zinnsulfid löst sich in erwärmter verdünnter Salzsäure, ferner in warmer Alkalihydrosulfidlösung als Sulfostannat, d. h. als Stannat, in dem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, z. B. in Natriumhydrosulfid als Natriumsulfostannat,  $\text{Na}_2\text{SnS}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . Salzsäure oder Essigsäure fällt aus der Lösung solches Sulfostannats gelbes Zinnhydrosulfid,  $\text{SnS}(\text{HS})_2$ , das nach dem Trocknen bleigraue, metallglänzende Stücke bildet, beim Erhitzen unter Luftabschluss ein matt goldgelbes Zinnsulfid hinterlässt (S. 614) (Kühn).

Musivgold wird zum Bronziren von Gyps, Holz u. s. w. verwendet.

## Eisen. Ferrum.

<sup>IV</sup>  
Fe. 56.      <sup>VI</sup>  
Fe. 112.

Das Eisen ist ein vierwerthiges Element, tritt in einigen seiner Verbindungen als vierwerthiges Atom Fe, mit dem Atomgewicht 56 auf. In vielen Verbindungen werden aber zwei seiner Valenzen nicht zur Bindung von anderen Atomen verbraucht, diese Verbindungen können als ungesättigt aufgefasst werden, das Eisenatom erscheint in ihnen zweiwerthig; in noch anderen Verbindungen tritt es dagegen als sechswerthiges Doppelatom oder Elementradikal,  $\text{Fe}_2, = \text{Fe}$ , mit dem Atomgewicht  $2 \times 56 = 112$  auf, in ihnen kommen seine vier Valenzen zur Geltung, zwei Atome Eisen binden sich unter einander, verlieren dadurch je eine Valenz und behalten sechs Valenzen übrig, mit denen sie andere Atome binden (I. 151).



Eisen ist schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen, doch später als Kupfer, was wohl darin seinen Grund hat, dass dies öfter gediegen vorkommt und gleich direct zu verwenden war, jenes nur selten gefunden wird und erst aus seinen Erzen dargestellt werden muss. Am frühesten scheint Eisen in Indien gewonnen zu sein, dann in Aegypten, deren Bewohner lange vor unserer Zeitrechnung eiserne Werkzeuge zum Bau ihrer Denkmäler gebraucht haben müssen, die Gewinnung des Eisens wahrscheinlich von den Phönicieern erlernt haben. Bei den Griechen stand indisches Eisen in hohem Ansehen, ebenso das, welches nach Aristoteles Chalybier und Mysier an der Südostküste des schwarzen Meeres aus Flusssand darstellten; die Römer schätzten 400 v. Chr. ausser dem indischen Eisen ein solches, was auf Elba, in Spanien und Noricum, dem heutigen Steiermark, gewonnen wurde. Die Bergwerke Elba's, welche noch jetzt vorzüglich reine Eisenerze liefern, wurden bereits von den Etruskern befahren und ausgebeutet.

Der hebräische Name des Eisens „Barzél“ ist von der Wurzel „Bazal“ abgeleitet, welche „hart sein“ bedeutet, die Abstammung seines griechischen Namens σίδηρος ist unbekannt, sein deutscher Name, im Gothischen „eisarn“, steht wahrscheinlich mit dem Namen „Ayas“ (aes, Erz) in Beziehung. Bei den Alchemisten war das Eisen dem Gott des Krieges, dem Mars geweiht, sie bezeichneten es mit dem Zeichen des Mars ♂.

Von allen Metallen ist Eisen das verbreitetste in der Natur. Selten aber kommt es tellurischen Ursprungs gediegen vor, nach Andrews in Körnchen im Basalt von Giant's causeway im Norden von Irland, nach Kromeyer in Plättchen in californischem verwitterten Schwefelkies, auch in alter Lava der Auvergne, in grösseren Stücken öfter an Orten, wo Steinkohlenflötze in Brand gerathen mit Eisenerzen in Berührung gekommen sind. Häufiger als tellurisches Eisen findet sich meteorisches Eisen, Meteoreisen. Die meistens glänzend feurig zuweilen auf die Erde niederfallenden Meteorite sind kosmischen Ursprungs, nach Tschermak explosionsartig losgerissene Stücke von im Weltraum kreisenden, wenigstens oberflächlich festen Weltkörpern; sie lassen sich ihrer chemischen Beschaffenheit nach in Steinmeteorite und Eisenmeteorite eintheilen. Erstere bestehen hauptsächlich aus Silicaten, enthalten in der Regel auch Eisen, Nickel, wenig Kobalt, Kupfer, Phosphor, welche in ihnen zum Theil als Troilit,  $\text{FeS}$  und Schreibersit  $\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{P}$  auftreten, sie enthalten zuweilen Graphit, auch Kohlenstoffverbindungen. Eisenmeteorite bestehen dagegen durchschnittlich aus 88 bis 98 Proc. Eisen, 2 bis 8 Proc. Nickel, enthalten ver-

hältnissmässig wenig Kobalt, Chrom, Kupfer, Schwefel, Phosphor, nicht selten Wasserstoff. Stein- und Eisenmeteorite kommen auch gemengt vor.

Es sind sehr grosse Eisenmeteorite gefunden. Pallas erhielt 1772 einen solchen in Sibirien von 800 Kg, das Gewicht eines von Bahia stammenden schätzte man auf 7000 Kg, eines bei Chaco-Gualamba in Peru gefundenen auf 16000 Kg; einige der kleineren Stücke eines bei Bonanza, Cohahuila in Mexico gefallenen Eisenmeteorits wogen 1000 bis 1500 Kg; die Theilnehmer der schwedischen Nordpolexpedition fanden 1871 bei Ovifak auf der grönländischen Insel Diska 15 Meteorite, von denen der grösste auf 21000 Kg, ein anderer auf 8000 Kg geschätzt wurde. Kleinere Eisenmeteorite haben sich unter anderen gefunden in der Wüste Atakama in Chile (150 Kg), bei Ellbogen in Böhmen (85 Kg), Seeläsen in der Mark Brandenburg (100 Kg), Braunau in Böhmen (21 bis 15 Kg). In der Regel sind die Eisenmeteorite stahlgrau, wenig glänzend, magnetisch, oft zeigen sie beim Aetzen an einer polirten Fläche mit verdünnter Salpetersäure eigenthümliche Zeichnungen, die sog. Widmannstätten'schen Figuren, welche durch ungleiche Einwirkung der Säure auf das Eisen entstanden, wie Streifungen von trigonalen und rhombischen Krystallflächen erscheinen. Kosmischen Ursprungs war das fein vertheilte metallische Eisen, welches E. Young in auf Kirchthürmen sammelten und von Schnee abgehobenen atmosphärischen Staub fand, welches Nordenskjöld in einem beim Schmelzen grosser Mengen Schnee in Schweden zurückgebliebenen Staub, ebenso in einem vom Schnee eines Eisfeldes Nordspitzbergens abgehobenen Staub nachgewiesen hat.

Häufiger als gediegenes Eisen kommen Eisenverbindungen in der Natur vor, Eisenerze sind zum Theil sehr verbreitet: Magneteisenstein,  $\text{FeFeO}_4$ , bildet mächtige Stücke und Lager besonders in krystallinischen Schieferen, seltener Gänge in der Devonischen und Jura-Formation, findet sich bei Gellivara in Lappland, Arendal in Norwegen, Dannemora und Taberg in Schweden, im Ural, in Canada, an mehreren Stellen in New-Jersey und Pennsylvanien in Nordamerika, in Deutschland bei Schmiedeberg in Schlesien, erscheint auch in Nestern und Gängen zuweilen rhombisch krystallisirt, wie im Zillerthal in Tyrol, bei Traversella in Piemont, Berggiesshübel in Sachsen. Rotheisenstein,  $\text{FeO}_3$ , heisst rhombisch krystallisirt Eisenglanz, Eisenglimmer, schuppig krystallisirt Eisenrahm, dicht mit strahliger Structur Hämatit, mit krummschaliger faseriger Structur in trauben- und nierförmigen Aggregaten auftretend Glaskopf, vollständig derb und erdig speciell Rotheisenstein oder Rotheisenerz; Eisenglanz findet sich schön krystallisirt auf Elba, Eisenglimmer und Eisenrahm in Devonshire und im Nassauischen, dichte und erdige Rotheisensteine kommen in Stöcken und Gängen im Kohlenkalk von Nord-Lancashire und Cumberland, Südwalles in England, in Belgien, im Siegenschen, in der Eifel, im rechtsrheinischen Schiefergebirge, auf dem Harz bei Zorge, Andreasberg, Elbingerode vor.

**Brauneisenstein**,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_6$ , heisst in traubenförmigen, nierförmigen und stalaktitischen dunkelbraunen feinfaserigen Massen vorkommend brauner Glaskopf, von gelbbrauner, ocheriger und erdiger Beschaffenheit Limonit, findet sich manganhaltig, häufig mit Kalk und Thon gemengt, heisst beim Ueberwiegen des letzteren Thoneisenstein; er findet sich auf Gängen und in Stöcken im Siegenschen, auf dem Thüringerwald, dem Harz, in Sachsen, bei Osnabrück, in der Eifel, in Ungarn, Polen, Spanien, England, hier namentlich westlich vom Kohlenfeld in Northumberland und Durham, in Staffordshire in der Kohlenkalkformation, in Oberschlesien im Muschelkalk und Keuper. **Spatheisenstein**,  $\text{FeCO}_3$ , heisst in derben, körnigen, zuweilen traubigen und nierförmigen Aggregaten vorkommend Sphärosiderit, in thonigen dichten Nieren, in stetig fortsetzenden Lagern auftretend thoniger Sphärosiderit, findet sich in Steiermark, Kärnthen, in der Steinkohlenformation und dem Jura in Schottland, im Keuper in Oberschlesien, in der Grauwacke bei Clausthal auf dem Harz, Sphärosiderite lagern im Wesergebirge und Teutoburger Wald, in Steinkohlenflötzen in Westphalen, manganhaltiger Spatheisenstein tritt mit Brauneisenstein zusammen im Siegenschen, thoniger Sphärosiderit in der Tertiärformation des Rheinthals, auch in der Saarbrücker Steinkohlenmulde auf. **Raseneisenstein** (Sumpfo- oder Wiesenerz), ist in Torfmooren und Sümpfen gebildeter Brauneisenstein mit beigemengtem Sand, Eisenphosphat, Manganoxyd, Erden und organischen Stoffen, findet sich im norddeutschen Flachlande, stellenweis in den Provinzen Posen, Pommern, Preussen, in den Niederungen Russlands, Scandinaviens, Nordamerikas, kommt auch in Flussthälern Schlesiens, in den Niederungen von Bober, Neisse, Spree, Elster, Oder, auch im Elbgebiete der Provinz Sachsen vor. **Eisenocher** heissen wesentlich Eisenhydroxyd enthaltende Absätze aus eisenhaltigen Quellwässern; Bohnerze sind Gemenge von Brauneisenstein mit Thon, auch Eisenoxydsilicaten, welche in Körnern und Geschieben am südlichen Schwarzwald, in Westphalen, Ungarn, Russland, Frankreich vorkommen. **Schwefelkies** (Eisenkies),  $\text{FeS}_2$ , ist ein sehr verbreitetes Mineral, kommt derb, eingesprengt, traubig, knollig, nierförmig, aber auch krystallisirt vor, ist dimorph, heisst tesseral krystallisirt Pyrit, rhombisch krystallisirt Markasit, nach seiner Structur Strahl-, Wasser-, Speer- und Kammkies, findet sich als Pyrit auf Elba, bei Traversella, Arendal und Fahlun, als Markasit auf dem Harz, bei Przibam in Böhmen, Schemnitz in Ungarn, als derber Schwefelkies in Lagern und Gängen an sehr vielen Orten. Von ihm unter-

scheidet sich Magnetkies,  $n \text{ FeS}$ ,  $\text{FeS}_3$  ( $n = 9 - 4$ , häufig 5), welcher hexagonal krystallisirt, meist aber derb und eingesprengt in schaligen, körnigen, dichten Aggregaten unter andern bei Bodenmais in Baiern, Fahlun in Schweden vorkommt.

Von selteneren Eisenmineralien sind zu nennen: Göthit,  $\text{FeO}_2(\text{OH})_2$ ; Arsenikeisen,  $\text{Fe}_3\text{As}_4$ ; Arsenikkies,  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{As}_2$ ; Vivianit,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, 8 \text{ H}_2\text{O}$ ; Skorodit,  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2, 4 \text{ H}_2\text{O}$ ; Eisenvitriol,  $\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ ; Titaneisen (Ilmenit),  $m \text{ FeTiO}_3, n \text{ FeO}_3$  ( $m = 9 - 1$ ;  $n = 2 - 12$ ). Bauxit ist eine im Kalkstein von Baux bei Arles in Frankreich gefundene Masse mit etwa 60 Proc. Aluminiumoxyd, im Uebrigen Eisenhydroxyd, Calciumcarbonat und Kieselsäure. Als wesentlicher Bestandtheil ist Eisen in vielen andern Mineralien, z. B. im Kupferkies (S. 544), Franklinit (S. 333), Braunspath (S. 218), Gahnit (S. 333), Chromeisenstein,  $\text{CrFeO}_4$ , in anderen ist es für ein oder das andere Metall theilweis eingetreten, oft in ihnen in geringer Menge, zuweilen als färbender Bestandtheil; es ist in der Mehrzahl der Gesteine, welche die Erdrinde bilden, in plutonischem, neptunischem, auch vulkanischem Gestein, fehlt fast nie im Gneiss, Granit, in den Glimmerarten, ist stets im Augit, der Hornblende, dem Olivin, Basalt, in den Gesteinen der ältesten bis jüngsten neptunischen Schichten, selbstverständlich auch in den Verwitterungsproducten der Gesteine und sonach ein steter Bestandtheil des Bodens, der seinen grösseren Eisengehalt nicht selten durch braune Farbe verräth.

Trotz der Unlöslichkeit aller hier genannten Eisenmineralien und eisenhaltigen Steine in Wasser kommen doch Eisenverbindungen im Meer-, Fluss- und Quellwasser in geringer, zuweilen in bedeutender Menge vor, welche unter dem Einfluss des Wassers, der Kohlensäure und des Sauerstoffs der Luft auf Eisenmineralien entstanden sind und gelöst wurden. Es lässt sich nicht immer feststellen, was es für Eisenverbindungen sind, wird aber das in den Wässern bestimmte Eisen auf Eisenoxydulcarbonat berechnet, so enthält z. B.:

|                                    |                 |                   |
|------------------------------------|-----------------|-------------------|
| das Wasser der Ostsee . . . . .    | 0.00012 Procent | $\text{FeCO}_3$ . |
| „ „ der Nordsee . . . . .          | 0.00019—0.00022 | „ „               |
| „ „ des indischen Oceans . . . . . | 0.00029—0.00065 | „ „               |
| „ „ des rothen Meeres . . . . .    | 0.00038 Procent | „ „               |
| „ „ der irischen See . . . . .     | 0.00050 Procent | „ „               |

Grösser ist der Eisengehalt gewisser Thermalwässer, der Eisensäuerlinge, in denen das Eisen als saures Carbonat gelöst ist, noch grösser der Eisengehalt des Ochers, welcher sich aus solchen Wässern bei Verdunstung, Abkühlung und Kohlensäureverlust abscheidet, der aber nicht mehr Eisenoxydulcarbonat,



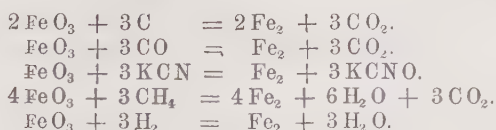
sondern daraus durch Oxydation an der Luft entstandenes Eisenhydroxyd, zuweilen mit Eisenoxydphosphat und Eisenoxydarsenat, enthält. Beispielsweise sind enthalten in Procenten:

|                                     | Eisenoxydulcarbonat<br>im Wasser: | Eisenoxyd<br>im Ocher: |
|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| von Fehlenbor (Laacher See) . . . . | 0·01417 . . . .                   | 80·64                  |
| „ Schwalbach (Stahlbrunnen) . . . . | 0·00607 . . . .                   | 60·06                  |
| „ Pyrmont (Brodelsbrunnen) . . . .  | 0·00539 . . . .                   | 21·81                  |
| „ Driburg (Trinkquelle) . . . . .   | 0·00539 . . . .                   | 53·59                  |
| „ Homburg (Elisabethquelle) . . . . | 0·00231 . . . .                   | 63·34                  |
| „ Wiesbaden (Kochbrunnen) . . . .   | 0·00056 . . . .                   | —                      |
| „ Niederselters . . . . .           | 0·00030 . . . .                   | 46·19                  |
| „ Vichy grand-grille . . . . .      | 0·00030 . . . .                   | 47·40                  |
| „ Carlsbad (Sprudel) . . . . .      | 0·00028 . . . .                   | —                      |

Aus dem Boden und dem Wasser nehmen die Pflanzen Eisen auf, aus ihnen gelangt es in die Thiere, für die Entwicklung und Erhaltung beider ist es nothwendig; Eisen ist im Chlorophyll der Pflanzen, Boussingault fand in Bohnen 0·0074, Linsen 0·0083, Kartoffeln 0·0016 Procent, es bleibt in der Asche der Pflanzen zurück, in der es schon 1702 von N. Lemery, 1705 auch von Geoffroy nachgewiesen ist; es ist im Blut 1747 von Menghini entdeckt, Boussingault fand im Ochsenblut 0·048, im Menschenblut 0·051 Procent, der Farbstoff der Blutkörperchen, das Hämoglobin, enthält 0·42 Procent.

Durch spectrokopische Untersuchungen der Sonne ist auch in deren Atmosphäre Eisen erkannt worden.

Da Eisen ungleich leichter aus seinen Sauerstoffverbindungen darzustellen ist als aus seinen Verbindungen mit Schwefel, Arsen u. a., so werden nur die ersteren zu seiner Gewinnung verwendet, sie lassen sich in Glühhitze durch Kohle und Kohlenoxyd unter Kohlendioxydentwicklung, ebenso durch Kaliumcyanid unter Bildung von Kaliumcyanat, durch Kohlenwasserstoffe, auch durch Wasserstoff allein unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasser zu Eisen reduciren, z. B. der Rotheisenstein:



Nur durch Wasserstoff reducirtes Eisen kann rein sein, alles mit Kohle, Kohlenwasserstoffen, Kaliumcyanid reducirte Eisen (weniger das mit Kohlenoxyd reducirte) enthält, abgesehen von etwa sonst noch aus dem Erz hineingekommenen fremden

Stoffen, Kohlenstoff, den es in Glühhitze aus den Reductionsmitteln aufgenommen hat. Dieser Kohlenstoff ist mit ihm zum Theil chemisch zu einem Eisencarburet verbunden, zum Theil aber als Graphit oder amorphe Kohle mechanisch gemengt. Alles Eisen, welches technische Verwendung findet, auch zur Darstellung pharmaceutischer Eisenpräparate gebraucht wird, ist mittelst Kohle reducirt worden, ist also kohlenstoffhaltiges Eisen; es wird nach seinem Kohlenstoffgehalt unterschieden als

Roh- oder Gusseisen mit 2 bis 6 Proc. Kohlenstoff,

Stahl mit 0·6 bis 1·8 Proc. Kohlenstoff,

Schmiedeeisen mit 0·1 bis 0·5 Proc. Kohlenstoff.

Alle drei Eisensorten werden in enormer Menge hüttenmännisch ausschliesslich aus Magneteisenstein, Roth-, Braun-, Spatheisenstein, auch aus erdigen, thonigen Eisenerzen, Eisensilicaten, Bohnerzen u. a. gewonnen. Gewöhnlich wird aus ihnen erst Roheisen dargestellt, dies durch möglichst weit getriebene Entkohlung in Schmiedeeisen übergeführt, Stahl aber sowohl durch theilweise Entkohlung des Roheisens als durch passende Kohlung von Schmiedeeisen erhalten. Ehe die Erze aber verarbeitet werden müssen sie zerkleinert, gelockert, auf ihren Eisengehalt und die Beschaffenheit ihrer Beimengungen geprüft werden; denn auf ihre Reducirbarkeit, die leichtere oder schwerere Kohlung, damit zusammenhängend die Leicht- oder Strengflüssigkeit, überhaupt die Güte des reducirten Eisens haben ausser der Erzeugungstemperatur die Zerkleinerung und Porosität der Erze und die An- oder Abwesenheit gewisser Beimengungen, namentlich von Phosphor-, Schwefel-, Kieselsäure- und Manganverbindungen grossen Einfluss.

Die Zerkleinerung und Lockerung der Erze wird mit Hämmern ausgeführt oder in Poch- und Walzwerken bewerkstelligt, wobei für die Eisenreduction schädliche Einschlüsse von Phosphorit, Eisenkiesel, Schwerspath, Schwefelmetallen mittelst Handscheidung und Klaubarbeit, zu grosse Mengen von Thon, Sand und kalkigen Stoffen mittelst Waschens und Schlämmens mit Wasser in Gräben, Trommeln und Sieben entfernt werden. Oder es werden die Erze längere Zeit in Haufen der Luft, dem Regen und Frost ausgesetzt, sie verwittern, erfahren im feuchten Zustande durch Frost eine Auflockerung, ihre Sulfide gehen in Sulfate über, die hinterher ausgewaschen werden. Auch werden die Erze durch Rösten in Haufen, Stadeln oder Oefen aufgelockert, wobei ausserdem Wasser und Kohlendioxyd ausgetrieben werden, Schwefel zu Dioxyd verbrennt, Sulfide in mit Wasser hinterher auszuziehende Sulfate übergehen, auch event. vorhandenes Eisenoxydul in leichter reducirtbares Oxyd verwandelt wird.

Das Probiren der Erze, die Ermittlung ihres Eisengehalts, geschieht auf nassem Wege durch maassanalytische Bestimmungen (s. unten), meistens auf trockenem Wege durch Reduction und Wägung des reducirten Eisens. Für letztere müssen die zerkleinerten Erze nach vorläufiger Prüfung und annähernder Bestimmung ihres Gehalts an Kalk, Magnesia, Thon- und Kieselerde mit passenden Zuschlägen gemischt werden, damit Kieselerde, Kalk und Thonerde möglichst im Verhältniss von 56:30:14 stehen, demnächst zu einer leicht schmelzbaren Schlacke zusammenschmelzen können, unter der sich das Eisen ausscheiden kann. Demgemäss mischt man kieselige Erze mit Kalk (Kreide, Flussspath), thonige mit Kalk und kalkige mit Thon und Sand. Es wird 1 g fein gepulvertes Erz mit den Zuschlägen gemischt in einen mit Kohlenpulver ausgefütterten feuerfesten Tiegel eingedrückt, auf die Mischung etwas Fluss-

spath, dann bis an den Tiegelrand Kohlenpulver geschüttet, darauf der mit einem Loch versehene Deckel mittelst Thons lutirt und der Tiegel etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden im Kohlenfeuer eines gut ziehenden Windofens erhitzt. Dabei wird das oxydische Erz zunächst an den Berührungsstellen mit den Kohlenwänden reducirt, das dabei auftretende Kohlenoxydgas durchstreicht das Gemenge, reducirt das Erz weiter, das reducirt Eisen wird gekohlt und sammelt sich unter der Schlacke an. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen, der Eisenregulus von der glasigen oder porcellanartigen Schlacke getrennt, aus letzterer werden noch etwaige Eisenpartikelchen mit einem Magnet herausgezogen, diese mit dem Regulus zusammen gewogen und aus dem Gesamtgewicht der Eisengehalt des angewandten Erzes berechnet.

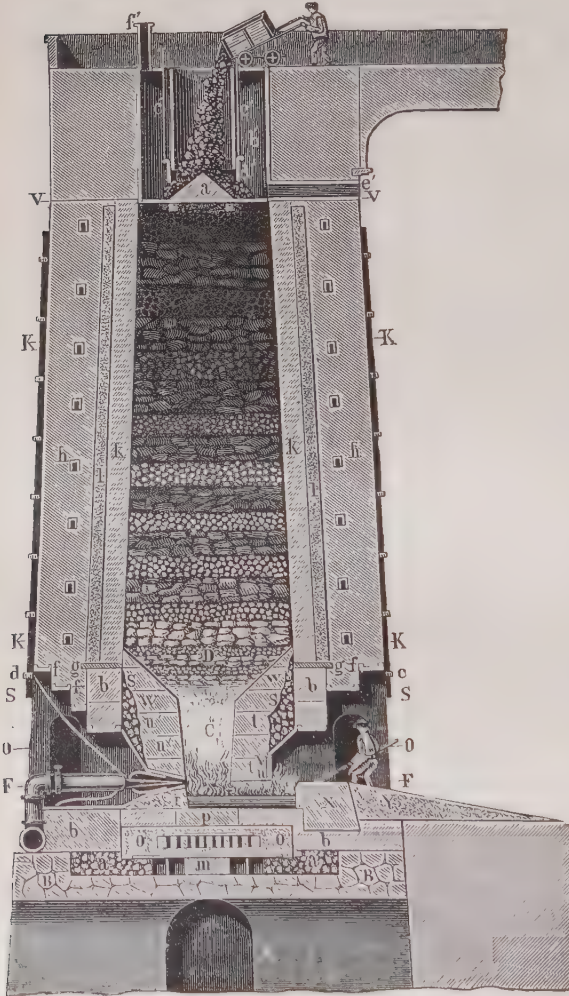
Zur Gewinnung des Eisens scheint in den ältesten Zeiten oxydisches Eisenerz einfach in Erdgruben in der Gluth eines niederbrennenden Feuers reducirt worden, das Eisen in kleinen schmiedbaren Partikelchen gewonnen zu sein. Zur Römerzeit wurde das Erz mit Brennmaterial in niederen Heerden geschichtet, nach dem Entzünden das Feuer (Luppen-, Rennfeuer) durch ein Gebläse angefacht, bei so erhöhter Temperatur wurden grössere Brocken von Schmiedeeisen, eine Lupe erhalten, welche ausgehämmert wurden. Im Mittelalter wurden die Oefen erhöht (Wolfs- und Stücköfen), darin bei stärkerem Feuer die Erze zu grösseren Klumpen Eisen reducirt (Wölfe, Stücke), die sich schwach kohlten, aber noch nicht schmolzen. Durch weitere Erhöhung der Oefen gelangte man zu den Blau- oder Blaseöfen, in denen wenigstens aus leicht schmelzbaren Erzen gekohltes Eisen im geschmolzenen Zustande erhalten wurde, und endlich verwendete man die noch gebräuchlichen Hohöfen, in denen auch aus schwer schmelzbaren Erzen gekohltes Eisen, Roheisen, auserschmilzt. Mit der Anwendung von Hohöfen begann eine neue Periode in der Eisenindustrie, da sie einen ununterbrochenen Betrieb gestatteten.

a) Roheisen. Die zu seiner Gewinnung angewendeten Hohöfen sind Schachtöfen von verschiedener Gestalt und Construction, einen in Deutschland benutzten nach belgischer Construction gebauten zeigt Fig. 23 im Längsdurchschnitt. Auf festem felsigen Boden, auf Beton oder einem Kreuzgewölbe *A* liegt das aus Granit oder Gneiss gefertigte Fundament *B*, darauf stehen die Eckpfeiler *bb* und reichen bis *c* und *d*, zu der Höhe des Arbeitsgewölbes rechts und des Formgewölbes links. Hier liegen Trageisen *ff* zur Stütze des Gewölbes, auf den Ecken der Pfeiler aber liegt ein gusseiserner Ring, das Zirkelisen *g*. Auf ihm ruht zum Theil das aus soliden Granitsteinen gemauerte, wie eine vierseitige abgestumpfte Pyramide aussehende Raughemauer, der Mantel *h, h*, welcher durch Verankerung, oder durch umgelegte Ringe solide gemacht ist; aber es ruht darauf auch der Kernschacht *k, k*, der aus feuerfesten Sandsteinen oder Schlackenziegeln gefertigt ist. Zwischen ihm und dem Mantel ist ein Raum *l, l*, die Füllung, mit schlechten Wärmeleitern (Ziegelbrocken, Asche) gefüllt, welche die Hitze des Ofens zusammenhalten, auch dem Kernschacht in der Hitze eine Ausdehnung gestatten, ohne dass dadurch der Mantel zerstört wird. Innen, etwas über dem Anfang des Kernschachts, von dem weitesten Theil des Schachts, dem Banche oder Kohlen sack aus verengert sich der Raum nach unten hinunter durch eine umgekehrt conisch zulaufende, aus feuerfesten Steinen gefertigte Mauer, es entsteht dadurch die Rast *D* und das Gestell *C*, dessen Boden, der Heerd, durch einen Boden Stein *p* mit seitlicher Ummauerung *r* begrenzt ist. Die eine unten offene Seite des Gestells wird durch die Tümpelsteine *t, t*, geschlossen, welche auf einem in die Seitensteine eingelassenen Tümpelblech *v* geschützt sind. Der Heerd wird seitlich nach der Arbeitsöffnung hin durch den Well- oder Dammstein *x* geschlossen, so dass sich ein Vorheerd bildet; zwischen der



einen Seite des Wellsteins und der andern des Gemäuers ist eine mit Thon zu verschliessende Schlitzöffnung, der Stich, aus dem das im Heerd unter der Schlacke geschmolzene Eisen in eine aus Sand oder Gestübbe gebildete Rinne abgelassen werden kann, die seitwärts durch eine Eisenplatte, die Schlacken-

Fig. 23.



leiste, begrenzt ist. Der Gestellöffnung am Heerd gegenüber mündet die in einer eisernen od. kupfernen Umhüllung, der Form, liegende, conisch zugehende Düse, aus der mittelst doppelt wirkenden Cylindergebläses kalte, oder bis  $700^{\circ}$  erhitze Luft stossweise in das Gestell geführt wird. Der Ofenschacht verengt sich stark nach der Mündung, der Gicht, hin, welche mit einem die Chargiröffnung enthaltenden Mantel, den Gichtmantel, umgeben ist; durch die Oeffnungen werden abwechselnd Erze, Zuschläge und Brennmaterial durch einen Blechcylinder aus eisernen Wagen in den Kernschacht geschüttet, hier werden sie durch das Mauerwerk *a* gleichmässig im Schacht vertheilt, ihr Zufluss kann

durch die an Stangen *cc'* befindliche Schieber *dd'* geregelt werden. Die beim Gebrauch des Hohefens entwickelten Gase, Gichtgase, entweichen entweder durch die Oeffnung *f'* in die Luft, oder seitlich durch die Oeffnung *e'* zwecks Aufsammlung und Verwendung in die Gichtgasfänge.



Bei neueren Hohöfen hat man das massive Raughemäuer durch einen Eisenblechmantel ersetzt und den Kernschacht freigestellt. Die Dimensionen des Ofens richten sich nach dem anzuwendenden Brennmaterial und der Reducirbarkeit der Erze, früher wurden vorzugsweise hohe grosse Oefen gebaut, jetzt werden kleinere vorgezogen.

Um einen Hohofen in Betrieb zu setzen giebt man auf ein im Heerd angelegtes Feuer erst etwas Coaks, darüber regelmässige Lagen von zerkleinertem Erz, Zuschlag und Brennmaterial. Die nach dem Ergebniss der Erzprüfung nothwendigen Zuschläge von Kalk, Kreide, Flussspath, Thon, Quarzsand müssen so gewählt werden, dass die bereits in den Erzen enthaltene Gangart und die Zuschläge zusammen das Verhältniss von Kieselsäure, Kalk und Thonerde wie 56 : 30 : 14 repräsentiren; denn nur dann geben sie eine Schlacke,  $4\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{SiO}_3)_3$ , welche bei der Temperatur schmilzt, bei der das Eisen aus leicht reducibaren Erzen reducirt wird, zugleich aber das zuerst reducirte schwammige Eisen einhüllt, vor Oxydation schützt und die Bildung zu eisenreicher Schlacken verhindert. Durch Vermehrung des Kalks wird die Schlacke strengflüssiger, was für manche schwer reducibare Erze wünschenswerth ist. In regelmässigen Zwischenräumen wird dann durch die Gichtöffnung die Beschickung eingeschüttet, das Gebläse angelassen und im passenden Verhältniss Luft zugeleitet, damit bei normalem Betrieb, beim Gaargang, die richtige Sorte Eisen ausscheidet, ohne dass davon merklich verschlackt. Bei unrichtigem Beschicken, bei Temperaturniedrigungen, bei unregelmässig zugeleiteten Windmengen werden im sog. Rohgang grosse Mengen Eisen verschlackt und bei Ueberhitzung des Ofens entsteht bei grossem Verlust an Brennmaterial ein zu stark gekohltes Eisen im sog. übergaaeren Gang.

Während des Betriebes werden in regelmässigen Zeiträumen aus dem Heerd die niedergeschmolzenen Schlacken und das geschmolzene Eisen entfernt, die ersteren steigen über den Wellstein, fliessen über die Schlackentrift ab, das letztere aber wird aus dem geöffneten Stich abgelassen und entweder gleich zum Guss verbraucht, oder in Formen aus Sand oder mit Sand oder Schlackepulver bestreute eiserne Formen geleitet, worin es erstarrt. Die in ununterbrochenem Betrieb befindlichen Hohöfen können je nach ihrer Construction und ihrem Material eine Schmelzcampagne von 2 bis 20 Jahren ausdauern.

Die chemischen Vorgänge, welche im Hohofen bei seinem Betriebe stattfinden, sind nicht ganz bekannt, doch im Wesentlichen folgende: Das beim Verbrennen des Brennmaterials in der Gebläseluft auftretende Kohlendioxydgas wird durch die Berührung mit glühendem Kohlenstoff zu Kohlenoxyd reducirt, dies reducirt aber aus dem nach und nach herabsinkenden Eisenoxyd in der Reduktionszone, Fig. 23, *KK*, bei 600 bis 900° ein schwammiges Eisen, welches in den noch nicht geschmolzenen Zuschlägen und der Gangart bleibt. In der Nähe des Kohlensacks, der Kohlzone, *KS*, nimmt das herabsinkende Eisen bei etwa 1000° Kohlenstoff auf, es erweicht zugleich, besonders im Kohlensack und der Rast bei gegen 1000°. Endlich im heissesten Theil des Ofens, im Gestell, in der Schmelzzone, *SO*, schmilzt das niedersinkende erweichte Gemenge von Eisen und Schlacken, fliesst in den Heerd, wo die specifisch leichtere Schlacke das specifisch schwerere Eisen bedeckt und dies vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft schützt. Selbstverständlich sind die Zonen des Ofens nicht scharf begrenzt. Bei der Verbrennung des Brennmaterials wird neben Kohlendioxyd auch Wasser gebildet, dies mit dem durch die Gebläseluft eingeführten Wasserdampf zersetzt, sein Sauerstoff giebt mit Kohlenstoff Kohlendioxyd, sein Wasserstoff aber Kohlenwasserstoffe, welche auch reducirend auf die Erze wirken. Dann giebt der Stickstoff der eingeblasenen Luft und des Brennmaterials mit Kohlenstoff Cyan, dies mit dem Alkali der Erze und der Zuschläge Kaliumcyanid, welches Eisenoxyd reducirt und

das reducirte Eisen ebenso kühlt wie Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und fein vertheilte Kohle selbst (Processus s. S. 635).

Von den im Roheisen ausser Kohlenstoff vorkommenden fremden Elementen nimmt es schon in der Reductionszone Schwefel aus Kiesen und Sulfaten, in der Kohlungszone Phosphor aus Phosphaten, erst in der Schmelzzone Silicium, Mangan, Aluminium, Calcium, Magnesium auf. Die beim Betriebe des Hohofens entweichenden Gichtgase bestehen bei regelrechtem Gange aus Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, etwas Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, denen sich wenig Metall Dampf und Flugstaub vom Brennmaterial und den Erzen beigesellt. Es ist wünschenswerth, dass das Kohlendioxyd, welches nach der Reduction des Eisenoxys durch Kohlenoxyd aus diesem entsteht, direct in die Gichtgase übergeht und nicht erst in den oberen Zonen auf Kosten des Brennmaterials wieder zu Kohlenoxyd reducirt werde, weil damit Brennmaterial verloren geht.

Das beim Hohofenbetriebe gewonnene Roheisen hat verschiedene Eigenschaften, welche sowohl durch die Menge des darin stets enthaltenen Kohlenstoffs, als auch durch die Art seines Vorkommens bedingt werden. Ist nämlich der grösste Theil desselben während des Abkühlens des Eisens ausgeschieden, so entstand Graueisen, während wenn der Kohlenstoff nach dem Abkühlen mit dem Eisen chemisch verbunden bleibt Weisseisen auftritt. Dazwischen giebt es natürlich Zwischenstufen. Die Bildung von Grau- oder Weisseisen beeinflussen Beimischungen der Zuschläge, des Brennmaterials, das Verhältniss der letzteren zu den Erzen, die Schmelztemperatur beim Ausbringen des Eisens, der mehr oder weniger heisse Wind im Ofen u. A.

Graueisen, graues Roheisen, aus strengflüssigen, möglichst schwefel-, phosphor- und manganarmen Erzen, aber aus kieselreicher Beschickung bei hoher Temperatur, doch nicht zu heissem Wind, bei langsamer Abkühlung entstanden, enthält 2 bis 4 Proc. Kohlenstoff grösstentheils als Graphit beige-mengt, wenig in chemischer Verbindung; es ist je nach der Graphitabscheidung lichtgrau bis schwarz, je dunkler es ist desto glänzender, meistens feinkörnig, bei grossem Graphitgehalt blättrig, hat 6.6 bis 7.8 spec. Gew., ist spröde, lässt sich aber feilen, bohren. Es dehnt sich beim Glühen unter Luftausschluss aus, ohne beim Erkalten wieder auf sein ursprüngliches Volumen zurück zu gehen, schmilzt annähernd bei Weissgluth, zwischen 1500 bis 1700°, ist dünnflüssig, fliesst ruhig, zeigt etwas Spiel, d. h. stetes Zerreißen eines oberflächlichen Häutchens in regelmässigen Figuren in Folge von Krystallisationserscheinungen. Beim Glühen unter Luftzutritt verbrennt sein chemisch gebundener Kohlenstoff, aber nicht sein Graphit. Dieser bleibt auch beim Lösen des Graueisens in Schwefelsäure oder Salzsäure zurück, während der chemisch gebundene Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff entweicht, oder als braunschwarze, in Weingeist, Aether, Kalilauge lösliche Masse hinterbleibt. Es eignet sich vorzüglich zum Giessen.

Weisseisen, weisses Roheisen, aus durch Mangangehalt leicht schmelzbar gewordener, kalkreicher Beschickung bei niedriger Temperatur entstanden, enthält 3.5 bis 6 Proc. fast nur chemisch gebundenen Kohlenstoff, wenig Schwefel, Silicium, mehr oder weniger Mangan, das die Kohlhung des Eisens begünstigt. Es ist weiss bis silberweiss, stark glänzend, sehr hart und spröde, grossblättrig, bei grossem Mangangehalt körnig krysfällinisch, hat 7.6 bis 7.7 spec. Gew. Es schmilzt schon bei 1400 bis 1500°, ist bei grossem Kohlenstoffgehalt (Spiegeleisen) dünnflüssig, bei kleinerem dickflüssig, sprüht stark beim Fliessen, weil es absorbirte Gase abgiebt, zeigt stärkeres Spiel als Graueisen und scheidet während dessen oberflächlich manganreiche Schwefel-, Phosphor- und Silicium-Metalle ab, die sich dann oxydiren, als sog. Narben oder Blattern austreten. Es löst sich in Säuren fast ohne Graphit zu hinter-

lassen unter Entwicklung von Wasserstoff und reichlichen Mengen von übelriechenden Kohlenwasserstoffgasen, und eignet sich hauptsächlich zum Frischen, zur Umwandlung in Schmiedeeisen und Stahl.

b) Schmiedeeisen. Wie schon S. 637 erwähnt wurde vor Einführung der Hochöfen direct aus oxydischen Eisenerzen Schmiedeeisen dargestellt, jetzt wird es durch einen Entkohlungsprocess aus Roheisen erhalten. Zum Unterschiede von letzterem enthält es sehr wenig Kohlenstoff, ist bei starker Rothgluth weich, knetbar, schweisssbar, d. h. lässt sich im glühenden Zustande durch Hämmern und Walzen stückenweis mit einander bleibend vereinigen, also schmieden; seine Schmiedbarkeit wächst mit der Abnahme seines Kohlenstoffgehalts, zugleich erhöht sich damit sein Schmelzpunkt. Früher kannte man es nur ungeschmolzen, teigig und nannte es Schweisseisen, jetzt versteht man es zu schmelzen und nennt es dann Flusseisen. Seine Darstellung besteht in einem Glühen von Roheisen an der Luft, wobei dessen Verunreinigungen und sein Kohlenstoff zum grössten Theil oxydirt und entfernt werden, oder in einem oxydierenden Einschmelzen des Roheisens zur Oxydation der darin enthaltenen fremden Bestandtheile und des grössten Theils des Kohlenstoffs, das Product wird dabei teigig erhalten. Dieser Darstellung liegen der Frischprocess und der Puddelprocess zu Grunde, es werden dazu Frischheerde und Puddelöfen gebraucht.

1) Beim Heerdfrischen wird eine aus Mauerwerk oder Eisenplatten kastenförmig gebildete Heerdgrube gebraucht, deren Sohle früher aus Schlacken, jetzt meistens aus einer Steinplatte, oder aus hohlen, mit Wasser zu kühlenden Eisenplatten besteht. Ueber derselben ist eine Esse, welche mit dem Rauchfang in Verbindung steht. Die Heerdsohle wird mit Holzkohlen bis über den Rand der Heerdgrube gefüllt, Roheisen darauf gelegt, die Kohlen werden entzündet, mittelst Gebläseluft verbrannt, wobei sich zunächst Silicium unter dem Einfluss der zuströmenden Luft zu Kieselsäure oxydirt und diese mit einem Theil des oxydirten Eisens eine Rohschlacke bildet, welche nach dem Erkalten dunkel, metallisch glänzend, krystallinisch erscheint, hauptsächlich basisches Eisenoxydulsilicat,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , ist, in denen ein Theil des Eisens durch Mangan, Calcium und Magnesium ersetzt ist. War graues Roheisen angewendet, so geht während dieses Processes der Graphit desselben in chemisch gebundenen Kohlenstoff über, das graue Roheisen wird, ohne an Kohlenstoff zu verlieren, weisses Feineisen. Dies wird von der Rohschlacke abgestochen und dem Rohschmelzen unterworfen. Zunächst wird es aufgebrochen, d. h. in mehrere Stücke zertheilt, jedes derselben einzeln von sehr geschickten Arbeitern an hinein getauchten, umzudrehenden Eisenstangen emporgehoben und zum Gaaren dem Windstrom dargeboten. Dann werden mehrere Gaarstücke zu einem Klumpen zusammengeschlagen, dieser wird wieder aufgebrochen, die Operation des Gaarens der einzelnen Stücke wiederholt. Endlich werden sie zu einer Lupe vereinigt, welche ausgeheizt, d. h. nochmal im Frischfeuer erhitzt und nach Zertheilung in Stücke, Schirbeln, unter grossen Hämmern ausgereckt werden. Hierbei oxydirt sich vorwiegend Eisen, das Eisenoxyduloxyd wird von der Schlacke als Silicat aufgenommen, zuletzt sogar mechanisch eingeschlossen. Diese Gaarschlacke ist dickflüssig, eisengrau, ihr Sauerstoff oxydirt den leicht verbrennlichen gebundenen Kohlenstoff des Feineisens unter Kohlenoxydentwicklung und es entsteht ein hinsichtlich des Kohlenstoffgehalts dem Stahl gleichendes Product, das noch dem Gaarschmelzen unterworfen werden muss. Es wird durch weitere Oxydation seines Kohlenstoffs auf Kosten des Sauerstoffs vom Eisenoxyduloxyd der Schlacke beim Erhitzen mit dieser endlich genügend von Kohlenstoff befreit, seine Gaare zeigt sich an einem glänzenden Leuchten sowie daran, dass der Wind glänzende weisse Sternchen von Gaarschlacke emportreibt, während sie beim Rohschmelzen röthlichblau



sind. Dann wird das Eisen unter Hämmern von Schlacken befreit und zu Stücken (Masseln, Deilen) geformt, welche nochmal erhitzt zusammengeschweisst, wieder aufgebrochen und unter Walzen oder Hämmern gestreckt werden.

2) Das Heerdfrischen ist an vielen Orten durch das Puddeln verdrängt worden, das 1784 von Henry Cort empfohlen ist und vor jenem den Vorzug hat, dass man mit ihm eine weit grössere Menge Schmiedeeisen mit Steinkohlenfeuerung darstellen kann. Der dazu gebräuchliche Ofen ist ein Flammofen mit 1·5 bis 2 m langem Heerd, mit einer durch seitwärts eintretende Luft gekühlter eiserner Sohle, auf der eine muldenförmige Schicht zähflüssiger Gaarschlacke liegt; seitwärts ist ein mittelst Hebels zu verschliessendes Schürloch. Auf diesen Gaarschlacken wird graues Roheisen mit Frischschlacken zusammen eingeschmolzen, wobei sein Siliciumgehalt auf Kosten des Eisenoxyduloxys der Schlacke oxydirt, sein Kohlenstoff chemisch gebunden wird; es entsteht also Feineisen. Nachdem es etwas abgekühlt und dabei dickflüssig geworden ist wird es mittelst Haken systematisch durchkratzt, wobei das gebildete Eisenoxyduloxyd den Kohlenstoff unter Kohlenoxydentwicklung oxydirt, ein Theil Schlacke aus der Arbeitsöffnung ausfliesst und sich zuletzt aus der zurückbleibenden Schlacke blendend weisse blumenkohlartige Stahlstückchen erheben. Nunmehr wird die Masse mit einer Brechstange tüchtig durchgearbeitet, abwechselnd die vordere Parthie nach hinten, die hintere nach vorn gebracht, bis sie stark schweisend, hell leuchtend ist. Dann wird sie in Stücke von 30 bis 40 Kg zertheilt. Diese Luppen aber werden wieder mit Stangen zusammengedrückt und endlich unter schweren Hämmern zu prismatischen Stücken (Kolben, Masseln) oder zu Kuchen (Brammen) geformt.

Beim Puddeln von Weisseisen fällt natürlich die erste Darstellung von Feineisen weg. Das Verfahren hat überhaupt mancherlei Abänderungen erfahren, namentlich ersetzt man die zum Rühren der Eisenmassen erforderliche Handarbeit durch mechanische Rührvorrichtungen oder bewegliche Heerde und construirt die Heerde verschieden je nach dem anzuwendenden Brennmaterial, das nicht nur aus Steinkohlen, sondern auch aus Leuchtgas, in Amerika aus Petroleum und selbst Gas aus den Petroleumquellen besteht. Meistens wird das Puddeleisen noch in einem Flammofen mit Sandheerd der Weissglühhitze ausgesetzt, wobei die noch eingeschlossene Schlacke ausfliesst und das noch entstehende Eisenoxyd sich mit dem Sand des Heerdes verschlackt.

Schmiedeeisen, gewöhnlich aus der Luppe zu dünnen Stäben zusammengeschlagen (Stabeisen), zeigt bei 0·02 bis 0·03 Proc. Kohlenstoff ein sehniges, körnig krystallinisches Gefüge von mittlerem Korn, ist weich, hellgrau, mattglänzend. Bei 0·3 bis 0·6 Proc. Kohlenstoff ist es feinkörnig, matt silberglänzend, härter, bei niedriger Temperatur schweisbarer als jenes. Es hat 7·35 bis 7·91 spec. Gew., ist politurfähig, sehr zähe, geschmeidig, lässt sich walzen und zu Draht ziehen. Bei 200 bis 400° zeigt es wechselnde Anlassarfarben, beginnt bei 525° zu glühen, ist bei 700° dunkelroth, bei 1000° kirschroth glühend, bei 1300° weissglühend und bei 1900 bis 2100° tritt Schmelzung ein. Bei lebhafter Weissgluth ist es knetbar, schweisbar, sprüht unter Gasentwicklung, Verbrennung und Bildung von Eisenoxyduloxyd (Hammerschlag, Glühspan) lebhaft Funken. Es rostet leicht in feuchter Luft, zersetzt in Glühhitze Wasserdampf unter Bildung von Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff (I. 192), löst sich leicht in Salz- und Schwefelsäure unter Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffentwicklung, hinterlässt ein wenig Kohle.

Mancherlei Beimischungen beeinflussen die Eigenschaften des Schmiedeeisens: Schwefel macht es rothbrüchig, d. h. in Rothglühhitze bearbeitet rissig. Phosphor macht es kaltbrüchig, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur beim Biegen, Werfen brechend, Silicium macht es härter, ähnlich wie Kohlen-



stoff, weniger schweisssbar, schmelzbarer namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohle. Bei über 0.4 Proc. Silicium ist es faulbrüchig (mürbe), Mangan mildert die schädliche Einwirkung anderer Stoffe, wie die des Siliciums, Arsen vermehrt Härte, Sprödigkeit und Schmelzbarkeit, vermindert aber seine Zähigkeit und Schweissbarkeit.

c) Stahl. Zwischen ihm und dem Schmiedeeisen ist keine scharfe Grenze zu ziehen, sie gehen in einander über, der Kohlenstoffgehalt des Stahls ist aber höher als der des Schmiedeeisens, 0.6 bis 2 Proc., und es liegt ein Hauptunterschied zwischen beiden darin, dass Schmiedeeisen nicht härtbar ist, wohl aber Stahl, wenn er glühend durch Eintauchen in eine kalte Flüssigkeit plötzlich abgekühlt wird. Wie Schmiedeeisen wurde früher auch Stahl direct aus den Eisenerzen dargestellt; er war nach Stahl reines phlogistonreiches Eisen, nach Bergmann phlogistonärmer als Schmiedeeisen. Dass der Unterschied zwischen Stahl und den anderen Eisensorten durch verschiedenen Kohlenstoffgehalt bedingt sei, erkannten Monge, Vandermonde und Berthollet; Karsten und Seffström stellten die heute gültigen Ansichten darüber auf.

Stahl wird sowohl durch Carbonisiren von Schmiedeeisen (Cementstahl), als durch theilweises Frischen, d. i. Decarbonisiren von Roheisen (Frischstahl) gewonnen.

1) Cementstahl. Gutes Schmiedeeisen wird in 52 bis 58 mm breiten und 13 bis 20 mm dicken Stäben in abwechselnder Lage mit grobem Holzkohlenpulver (Cementpulver) in Thonkästen gelegt. Diese werden zu mehreren in besonders dazu construirte Oefen (Cementiröfen) gebracht, mit Thon dicht verschlossen etwa 7 bis 9 Tage, oder so lange auf Kupferschmelzhitze erhalten, bis eine herausgenommene Probestange im rohen und gehärteten Zustande das feinkörnige Gefüge mit einem schuppigen vertauscht hat, die Stange sich auch gleichmässig mit kleinen Blasen überzogen hat (Blasenstahl). Dann lässt man die Kästen drei Tage zur Abkühlung im geschlossenen Ofen stehen und öffnet sie erst nach weiteren 6 Tagen zur Herausnahme der Stahlstangen. Bei diesem Verfahren nimmt das Schmiedeeisen nicht nur direct Kohlenstoff aus Holzkohlenpulver auf, sondern auch aus dem entstehenden Kohlenoxyd und den namentlich aus frischen Holzkohlen entwickelten Kohlenwasserstoffen, vor allem aus Kaliumcyaniddämpfen, welche aus dem Alkaligehalt und Kohlenstoff der Kohlen, sowie aus dem Stickstoff der aus den Kästen nicht auszuschliessenden Luft in Glühhitze entstehen und durch die gelockerte Hülle des Eisens immer weiteren Eingang ins Innere zu den Eisentheilen finden, bis diese genügend carbonisirt sind. Der so erhaltene Stahl ist aber brüchig, ungleichmässig carbonisirt und muss erst noch durch Schweissen oder Gärben in Gärbstahl, oder durch Umschmelzen in Gussstahl umgewandelt werden.

Zur Darstellung von Gussstahl werden die Stahlstangen, jetzt auch häufig anders gewonnener Stahl, in Stücken bestimmter Grösse sortirt zu 10 bis 40 Kg in glühende feuerfeste Thontiegel geschüttet, und mehrere gemeinschaftlich gut bedeckt in einen Coakswindofen, oder in besonderen Oefen erhitzt. Der Stahl schmilzt, es bildet sich auf Kosten der Kieselsäure der Tiegelwände und dem durch die zutretende Luft gebildeten oxydirten Eisen ein Eisensilicat, in dem sich Eisenoxyduloxyd mechanisch löst. Dies wirkt oxydirend auf den Kohlenstoff des Stahls, es entstehen Gase, welche unter Aufschäumen der Schmelze entweichen, aber auch vom Stahl absorbt werden, aus letzterem erst nach  $\frac{3}{4}$ -stündigem Schmelzen entweichen. Nunmehr wird der gaare Stahl in Formen gegossen.

Flussstahl wird durch Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen und Kohle oder kohlehaltigen Substanzen hergestellt. Der sog. Damaststahl oder Wootz, welcher in Indien dargestellt schon im Alterthum geschätzt war, wird

aus einem, aus sehr reinen Erzen gewonnenen Schmiedeeisen fabricirt. Dies wird in kleine Stücke zerschlagen in Thontiegeln mit dem Holz der *Cassia auriculata* und zwei grossen glatten Weidenblättern zusammen in bedeckten Tiegeln in einem für etwa 20 solche Tiegel eingerichteten Gebläseofen mehrere Stunden oder so lange erhitzt, bis in Folge oberflächlicher Kohlung der Stahl zu schmelzen beginnt, während der kohlenstoffärmere Theil nur teigig ist. Der nach dem Erkalten der Tiegel erhaltene Stahl ist mit kohlenstoffreichen Theilen aderartig durchzogen. Er wird an der Luft ausgeglühet, in Schweisshitze geglühet und ausgeschmiedet; weil sich beim Aetzen mit Säuren die eisenhaltigen Parthien leichter lösen als die stahlartigen, so zeigt er in Folge dessen ein damastartiges Aussehen.

2) Frischstahl. Die zu seiner Darstellung benutzten Frischheerde und Puddelöfen sind gewöhnlich kleiner, als die zur Schmiedeeisengewinnung gebrauchten. Es wird dünnflüssig schmelzendes, kohlenstoff- und manganreiches Roheisen verwendet, auf dem Frischheerde oder in den Puddelöfen wie bei seiner Ueberführung in Schmiedeeisen unter Zusatz von geeigneten Zuschlägen für Schlackenbildung erhitzt, aber der Process unterbrochen, sobald sich beim Heerdfrischen ein dem Kohlenstoffgehalt nach dem Stahl gleichendes Product gebildet hat (S. 636), oder beim Puddeln blendend weisse blumenkohlartige Stahlstückchen sich in der Schlacke zeigen. Nachdem die Stückchen zu einem grösseren Klumpen vereinigt sind wird dieser aus dem Heerd herausgezogen.

Das Verfahren, dem Roheisen zur Umwandlung in Stahl eine gewisse Quantität Kohlenstoff durch den Frisch- oder Puddelprocess zu entziehen, ist jetzt vielfach verdrängt durch ein 1856 von H. Bessemer angegebene, welches auf Oxydation des Kohlenstoffs in geschmolzenem Eisen durch hindurch gepresste Luft beruhet. Dabei wird auch Silicium oxydirt und entfernt, leider Phosphor und Schwefel nicht, aber die leicht zu weit gehende Oxydation des Eisens dadurch eingeschränkt, dass man nach Mouchet's Vorschlage am Ende der Operation eine gewisse Menge Spiegeleisen zufügt.

Bessemer Stahl. Zu seiner Fabrikation benutzt man sog. Convertoren, das sind an zwei Zapfen hängende, bewegliche, innen mit feuerfestem Thon ausgekleidete birnenförmige Gefässe von Eisenblech, welche 5000 bis 8000 Kg Roheisen fassen können. Sie werden mittelst eines Zahnrades etwas seitlich geneigt gedreht, mit geschmolzenem, siliciumhaltigem, aber schwefel- und phosphorfreiem Roheisen gefüllt und durch eine Drehung aufrecht gestellt. Dann lässt man durch ihren Boden aus einer grossen Anzahl enger Düsen sehr stark gepresste Gebläseluft in das in ihnen enthaltene geschmolzene Eisen treten. Unter starker Wärmeentwicklung wird durch den Sauerstoff der zutretenden Luft Silicium, Mangan und etwas Eisen oxydirt, gleichzeitig geht der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff über und es entsteht eine Schlacke, die ihre Kieselsäure aus der inneren Bekleidung des Convertors nimmt. Dabei zeigt sich im Hals desselben eine gespitzte orangegelbe Flamme mit blauen Streifen und blauem Saum. Dann tritt die Kochperiode ein, in der die eisenoxydhaltige Schlacke den Kohlenstoff des Eisens unter Aufwallen und Entweichen von gebildetem Kohlenoxyd oxydirt. Dabei fliegen Schlacken- und Eisentheilen aus dem Hals des Convertors, eine stark leuchtende, stossweis flackernde Flamme mit Eisenfunken untermischt tritt auf und hört zuletzt auf. Dann ist aller Kohlenstoff oxydirt und ebenfalls ein Theil des Eisens. Bei abgestelltem Wind lässt man nun die erforderliche Menge geschmolzenen Spiegeleisens in den Convertor laufen, lässt den Wind noch kurze Zeit einwirken, dreht ihn dann ab, lässt noch zur Entwicklung absorbirter Gase 5 bis 10 Minuten ruhig stehen und giesst dann den Stahl aus.

Nach einem neuerdings von Gilchrist und Thomas angegebenen Verfahren giebt auch phosphorhaltiges Roheisen einen fast phosphorfreien Stahl, wenn man die Convertoren innen mit Kalksteinen ausfüttert, welchen man Wasserglas als Bindemittel zugesetzt hat.

Flammofen- und Tiegelgussstahl. Ist ein aus Roheisen durch die Einwirkung von reinen oxydischen Eisenerzen bei hoher Temperatur entstandener Stahl; es wird dabei ein Theil seines Kohlenstoffs, auch Siliciums und Mangans durch den Sauerstoff der Eisenerze oxydirt, die Oxydationsproducte gehen in die Schlacke, es wird auch der grösste Theil des Schwefels und Phosphors oxydirt und entfernt. Zuerst hat Uchatius 1858 diese Stahlbereitung in Tiegeln ausgeführt, dann Martin 1864 sich dazu eines Flammofens bedient. Es wird gutes Weisseisen, mit Holzkohlen erblasenes Roheisen, mit Spatheisenstein und etwas Braunstein, oder mit Rotheisenstein zusammen erhitzt und häufig am Ende der Operation dem Product noch Spiegeleisen zugesetzt, um das zu weit entkohlte Eisen wieder in kohlereicheren Stahl umzuwandeln.

Guter Stahl ist lichtgrauweiss, hart, wenig glänzend, gleichartig feinkörnig, zeigt nach wiederholtem Ausstrecken muschligen Bruch, enthält 0.6 bis 1.5 Proc. Kohlenstoff, hat 7.4 bis 8.1 spec. Gew., ist schmied- und schweisssbar, doch weniger gut als Schmiedeeisen. Von diesem unterscheidet er sich besonders dadurch, dass er im glühenden Zustande rasch abgekühlt, z. B. in kaltes Wasser getaucht, bleibend gehärtet wird und zwar um so mehr, je heisser er selbst, je kälter die Ablöschflüssigkeit war. Er wird in Salzlösungen, verdünnten Säuren, Quecksilber abgelöscht härter, in Fetten und Oelen weniger hart als in Wasser allein. Ist er zu hart geworden, so erhitzt man ihn von Neuem auf eine bestimmte Temperatur (Anlassen) und kühlt ihn dann abermals rasch ab. Da er sich beim Erhitzen von der Temperatur abhängig verschieden färbt, anläuft, so dient seine Anlauffarbe als Kennzeichen seiner Temperatur und späteren Härte, z. B. ist er bei 220° blassgelb, 255° braun, 277° purpur, 288° hellblau, 316° schwarzblau; er bleibt um so härter, je niedriger die Temperatur beim Anlaufen war. Wird Stahl bei Luftzutritt öfter geglüht, so wird er grobkörnig und durch Kohlenstoffverlust mürbe, er ist dann verbrannt. Bei stärkerem Erhitzen wird er erst weich, endlich schmilzt er bei 1700 bis 1900°, nimmt dann einige Gase wie Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff auf, die er beim Erkalten wieder verliert und ihm sonst ein blasiges Aussehen geben können.

Stahl rostet an feuchter Luft weniger leicht als Schmiedeeisen, löst sich je nach seiner Härte verschieden leicht in Säuren. Ein Schwefelgehalt ändert seine Eigenschaften kaum, Phosphor macht ihn kaltbrüchig, aber in um so geringerem Grade, je kohlenstoffreicher er ist. Silicium macht ihn härter, schmelzbarer, aber weniger gut schweisssbar, Mangan hebt seine Wirkung auf, Wolfram macht ihn hart, auf dem Bruch muschlig.

Die Quantitäten Roheisen, welche jährlich in den hauptsächlichsten Industrieländern der Erde erzeugt werden sind enorm; sie betragen nach Wagner gegenwärtig über 300 Mill. Centner im Werth von etwa 2 Milliarden Mark. Annähernd produciren davon

|                          |                  |                         |                |
|--------------------------|------------------|-------------------------|----------------|
| England, Wales, Schott-  |                  | Deutschland . . . . .   | 33000 000 Ctr. |
| land . . . . .           | 157 230 000 Ctr. | Oesterreich, Ungarn . . | 8 500 000 „    |
| Frankreich . . . . .     | 24 500 000 „     | Belgien . . . . .       | 11 300 000 „   |
| Vereinigte Staaten Nord- |                  | Schweden, Norwegen . .  | 8 133 000 „    |
| amerikas . . . . .       | 46 000 000 „     | Spanien . . . . .       | 2 500 000 „    |



Von diesem Roheisen werden etwa 85 Proc. zur Fabrikation von Stahl und Schmiedeeisen verwendet, 15 Proc. zur Anfertigung von Gusswaaren verbraucht.

Alles in der Grossindustrie dargestellte Eisen ist nicht chemisch rein, am reinsten ist weiches Schmiedeeisen, besonders das zur Anfertigung von Claviersaiten dienende, das etwa 0.3 Proc. fremde Bestandtheile enthält. Reines Eisen gewinnt man, wenn man zerschnittenen Claviersaitendraht mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Eisenoxyd gemengt unter einer Decke von Glas in einem verkitteten Tiegel bei stärkster Weissglühhitze zusammenschmilzt, wobei die Beimengungen des Eisens durch den Sauerstoff des Oxyds oxydirt werden und verschlacken, reines Eisen sich ausscheidet. Auch beim Schmelzen von bestem Schmiedeeisen in einem Kalktiegel in der Knallgasflamme, zuletzt in Sauerstoff, entsteht ein Regulus von reinem Eisen, während die Verunreinigungen oxydirt vom Tiegel aufgenommen werden (Troost).

Reines Eisen lässt sich aus seinem Oxyd erhalten. Wird dies im Wasserstoffgasstrom bei mässiger Temperatur, bei  $350^{\circ}$ , eine halbe Stunde lang erhitzt, so wird es magnetisches Eisenoxyduloxyd; wird es 20 Minuten lang auf  $500^{\circ}$  erhitzt, so entsteht schwarzes, magnetisches, pyrophorisches Eisenoxydul; wird es endlich bei  $700^{\circ}$  durch Wasserstoff reducirt, so entsteht nicht pyrophorisches Eisen. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man statt der Temperatur die Dauer des Wasserstoffstromes ändert; bei  $440^{\circ}$  ist nach 6 Stunden aus dem Oxyd Eisenoxyduloxyd, nach 12 Stunden aber metallisches Eisen geworden ( $\text{FeO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Fe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Moisson). Auch durch Kohlenoxyd wird Eisenoxyd bei nicht zu starker Rothglühhitze zu metallischem Eisen reducirt, es bleibt als graue, schwammige Masse, als Eisenschwamm zurück, der aus Eisenkiesen und anderen Erzen dargestellt jetzt viel als ausgezeichnetes Material zum Filtriren und Reinigen von Trinkwasser benutzt wird. Aus erhitztem Eisenchlorür reducirt Wasserstoffgas Eisen in mikroskopischen, glänzenden Octaedern und Würfeln ( $2\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Fe}_2 + 4\text{HCl}$ ) (Peligot). Endlich ist es durch den galvanischen Strom aus gewissen Eisensalzen abzuscheiden: Lässt man den Strom durch eine Lösung von 4 Th. Eisenoxydulsulfat, 3 Th. Ammoniumchlorid und 30 Th. Wasser gehen und verwendet dabei ein grosses Eisenblech als — Pol, das mit einer grossen Menge Eisendrähten in leitende Verbindung gesetzt ist, so scheidet sich das reducirte Eisen an diesem Pol aus.

Reines Eisen ist fast silberweiss, sehr politurfähig, weicher,



weniger fest, aber hämmerbarer als Schmiedeeisen, ist sehr zähe, hat 7.84 spec. Gew., wird bei Rothglühhitze weich, bei Weissglühhitze schweisssbar, darüber hinaus noch erhitzt unter dem Hammer bröcklig. Es ist sehr strengflüssig, schwerer schmelzbar als Schmiedeeisen, es soll bei der Annäherung eines Magnets leicht magnetisch werden, den Magnetismus aber leicht wieder verlieren.

In trockenem Sauerstoff oder in trockner Luft verändert sich Eisen bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wird es aber im Sauerstoffgase erhitzt, so verbrennt es darin mit glänzendem Licht zu schwarzem Eisenoxyduloxyd; luftfreies Wasser zersetzt es selbst beim Erwärmen nicht. In feuchter Luft aber bedeckt es sich unter dem Einfluss des Wasserdampfs, Sauerstoffs und Kohlendioxyds mit einer braunen Schicht von Eisenhydroxyd, es rostet, und zwar anfangs langsam, später schneller, weil nach Kuhlmann der erste Rost an darunter liegende Eisenschichten Sauerstoff abgibt, ihn aber aus der Luft wieder aufnimmt. Die abwechselnde Berührung des Eisens mit Luft und Wasser, besonders mit Wasser, das geringe Mengen Säure, einige Salze, namentlich Ammoniumsalze enthält, befördert sein Rosten, während es unter alkalischem Wasser und auch dann nicht rostet, wenn es mit Zink in Berührung elektronegativer geworden ist, dann kein Vereinigungsbestreben dem Sauerstoff gegenüber mehr besitzt. Wasserdampf wird durch erhitztes Eisen unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, es entsteht Eisenoxyduloxyd (I. 192).

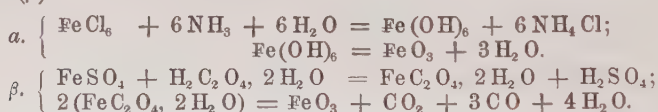
Die Pharm. germ. hat aufgenommen:

1) Gepulvertes Eisen, *Ferrum pulveratum* (*Limatura martis praeparata*, *Ferrum alcoholisatum*). Es ist mechanisch sehr fein gepulvertes Schmiedeeisen, wurde schon in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts als Medicament verwendet. Mit seiner Darstellung beschäftigen sich einige Fabriken in Tyrol; aus rostfreien Eisenstäben wird mittelst durch Wasserkraft bewegter Stahlfeilen grobe Eisenfeile gemacht, diese wird in eisernen Mörsern mit eisernen Keulen zerstoßen. Das Pulver wird dann zeitweise auf Windmühlen gebracht, in denen es in einen Schlot hinauf geblasen wird, der in mehrere Quersächer getheilt ist. Das feinste Pulver fliegt in das entfernteste Fach, das gröbere in die näher liegenden Fächer, ersteres ist brauchbar, letzteres kommt in die Mörser zurück. Es ist ein sehr feines, schweres, graues, schwach metallisch glänzendes Pulver.

2) Reducirtes Eisen, *Ferrum reductum* (*Ferrum hydrogenio reductum*). Ist durch Wasserstoff aus Eisenoxyden beim Erhitzen, oder aus ihren Verbindungen mit in der Hitze

flüchtigen Säuren zu erhalten, ist aber nie reines Eisen, sondern enthält neben diesem mehr oder weniger Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd beigemengt, je nachdem es bei höherer oder niedriger Temperatur, in längerer oder kürzerer Zeit aus den Eisenoxyden durch Wasserstoff reducirt worden ist (S. 646). Es wurde 1840 von Quevenne und Miquelard in Paris als Medicament anzuwenden empfohlen. Es gehört zu seiner Darstellung sehr reines Eisenoxyd und trocknes reines Wasserstoffgas.

Ersteres wird erhalten, wenn man reine Eisenchloridlösung mit etwas überschüssigem Ammoniak versetzt, das dabei gefällte Eisenhydroxyd abfiltrirt, mit Wasser sorgfältig auswäscht und nach dem Trocknen stark glüht ( $\alpha$ ), oder wenn man eine wässrige Lösung von 2 Th. reinem krystallisirtem Eisenoxydulsulfat in die gesättigte Lösung von 1 Th. krystallisirter Oxalsäure giesst, das niederfallende gelbe, mikrokrySTALLINISCHE Eisenoxyduloxalat abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut auswäscht, trocknet und glüht ( $\beta$ ):



Das Oxalat braucht gar nicht erst in Oxyd umgewandelt zu werden, da es beim Glühen im Wasserstoffstrom gleich zu Metall reducirt wird ( $\text{FeC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), doch ist es gut es zu reduciren, weil sonst das Metall leicht etwas Kohlenstoff zurückhält. Das zur Reduction gebraucht werdende Wasserstoffgas wird wie Bd. I., 195 angegeben aus reinem Zink mit reiner verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

Zur Gewinnung des Präparates werden nach Heräus 200 g Eisenoxyd in einer eisernen Röhre von 75 cm Länge und 25 mm innerem Durchmesser während 3 Stunden in einem starken Strom von Wasserstoffgas glühend erhalten, es liegen gewöhnlich 12 solcher Röhren neben einander auf einem Ofen, die Operation lässt sich täglich drei Male wiederholen. Das Product ist bis zur Hälfte hellgrau, in der letzten Hälfte der Röhre aber mit schwarzem Eisenoxyd gemischt, weshalb der Röhreninhalt gut gemischt werden muss; das Präparat ist dunkelgrau, enthält etwa 70 Procent Eisen. Wird jede Röhre dagegen mit 250 g Eisenoxyd gefüllt und dies ebenso mit Wasserstoff behandelt, so enthält das Präparat nur 25 bis 30 Proc. Eisen und ist grauschwarz; bei Füllung der Röhre mit 300 g Eisenoxyd entsteht ein ganz schwarzes, nur 5 bis 8 Proc. Eisen enthaltendes Präparat.

Die Reduction lässt sich auch in Röhren von schwer schmelzbarem Glas ausführen, das Wasserstoffgas wird in das eine Ende der gefüllten glühenden Röhre so lange eingeleitet, bis aus einer am anderen Ende der Röhre aufgesteckten, offenen, spitz ausgezogenen kurzen Röhre kein Wasserdampf mehr entweicht, dann unterbricht man erst das Erhitzen, mässigt darauf die Wasserstoffentwicklung und lässt im Wasserstoffgas erkalten. War die Temperatur

der Röhre während der Reduction mindestens 700°, so ist nach Moisson kein pyrophorisches Eisenoxydul entstanden und es kann nach dem Erkalten der Inhalt der Röhre herausgenommen werden, ohne dass ein Verglimmen desselben an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zu befürchten ist.

Das reducirte Eisen ist ein sehr feines, unfühbares, je nach der Darstellung mehr oder weniger graues, wenig glänzendes oder glanzloses Pulver, das unter anderem zum Unterschiede von Eisenpulver beim Erhitzen an der Luft, auch beim Berühren mit glühendem Draht zu Oxyduloxyd verglimmt (Prüfung s. unten).

Zu erkennen ist das Eisen in seinen verschiedenen Arten zum Theil an seinen physikalischen Eigenschaften. Es ist beim Erhitzen in der Löthrohrflamme nicht flüchtig, giebt auch keinen Beschlag auf Kohle, bedeckt sich aber selbst mit schwarzbraunem Oxyduloxyd (Hammerschlag). Werden Eisenverbindungen mit Phosphorsalz oder Borax in der Reductionsflamme zusammen geschmolzen, so entsteht eine mehr oder weniger grüne, bouteillegrüne Perle, die in der Oxydationsflamme sich gelb bis rothbraun färbt. beim Erkalten immer blasser, bei geringem Eisengehalt sogar ganz farblos wird. Erhitzt man eine Eisenverbindung an dem Ende eines Kohlenstäbchens (ein mit geschmolzener krystallisirter Soda überzogenes und hinterher geglühtes Streichholz) in den nichtleuchtenden Theil einer Gasflamme, der Reductionszone, zerreibt darauf das Stäbchen mit Wasser in einem Achatmörser, so lässt sich daraus mittelst einer magnetisch gemachten Stahlklinge das reducirte Eisen herausziehen, dies mit einem Papierstückchen vom Magnet trennen und seine Lösung in Königswasser giebt mit Kaliumferrocyanür Berlinerblau (Bunsen).

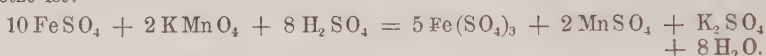
Weder Eisen noch seine Verbindungen färben eine Gasflamme; das Funkspectrum des Metalls aber zeigt mehrere Hundert helle Linien, von denen jede einer dunklen Sonnenlinie entspricht, das Funkspectrum von Eisenverbindungen zeigt drei Gruppen von Linien (Lecoq de Boisbaudran).

Für die Erkennung des Eisens in seinen Lösungen ist zu beachten, dass Eisenoxydulsalze, Chlorür u. s. w. sich ganz anders gegen Reagentien verhalten wie Eisenoxydsalze, Chlorid u. s. w., und dass die Oxydulsalze in ihren Lösungen leicht an der Luft oder in Berührung mit oxydirenden Substanzen in Oxydsalze, diese beim Einwirken vieler reducirend wirkender Stoffe in Oxydulsalze übergehen. Darnach muss die Wahl der anzuwendenden Reagentien getroffen werden.

Aus Eisenoxydulsalzlösungen, auch Eisenchlorürlösung fallen Kalium-, Natriumhydroxyd, Ammoniak: Voluminöses, grauweisses Eisenhydroxydul, das im Ueberschuss der Reagentien unlöslich ist, durch die beiden ersten Reagentien erzeugt etwas alkalihaltig ist, an der Luft sich rasch zu rothbraunem Hydroxyd oxydirt, bei Gegenwart von Weinsäure, Zucker und anderen organischen Stoffen gar nicht ausscheidet, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniumsalzen nur unvollständig oder gar nicht fällt ( $\text{FeSO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ); Natriumcarbonat, Natriumhydrocarbonat: Weisses, an der Luft rasch graugrün werdendes basisches Eisenoxydulcarbonat, das beim Trocknen sich unter Sauerstoffaufnahme dunkler färbt; Natriumphosphat: Weisses Eisenoxydulphosphat, das sich an der Luft in graublaues Eisenoxyduloxydphosphat verwandelt; Wasserstoffsulfid: Nichts, nur aus Oxydulsalzen schwacher Säuren, z. B. aus Eisenoxydulacetatlösung etwas wasserhaltiges schwarzes Eisensulfür; Ammoniumhydrosulfid: Schwarzes, amorphes, wasserhaltiges Eisensulfür, auch bei Gegenwart von



Weinsäure, das im überschüssigen Reagens unlöslich, in Salzsäure löslich ist, im feuchten Zustande an der Luft sich oxydirt und rothbraun wird ( $\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HS} = \text{FeS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ ); Oxalsäure: Gelbes, krystallinisches Eisenoxyduloxalat (S. 648); Kaliumcyanid: Hellrothbraunen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit löst, in Lösung ist Kaliumferrocyanür; Kaliumferrocyanür: Bei Luftabschluss weisses Kaliumferroferrocyanür, das durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft oder durch Chlor schön blau gefärbt wird ( $\text{FeSO}_4 + \text{K}_4\text{FeCy}_6 = \text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6) + \text{K}_2\text{SO}_4$ ); Kaliumferricyanid; Dunkelblaues, in Salzsäure unlösliches Ferroferricyanid, Turnbull's Blau ( $3\text{FeSO}_4 + \text{K}_6(\text{FeCy}_{12}) = \text{Fe}_3(\text{FeCy}_{12}) + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Bariumcarbonat fällt aus kalter Eisenoxydulsalzlösung Nichts, aus siedender aber Eisenhydroxydul, Gerbsäure, Kaliumsulfocyanat verändern die Lösung nicht; Kaliumpermanganat aber oxydirt die Eisenoxydulsalze, während es selbst zu Manganoxydul reducirt wird, die Mischung wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure so lange entfärbt, bis alles Eisenoxydulsalz in Oxydsalz umgesetzt ist:



Aus Eisenoxydsalzlösungen, auch Eisenchloridlösung, fallen Kalium-, Natriumhydroxyd, Ammoniak: Voluminöses, rothbraunes, in überschüssigen Reagentien unlösliches, durch die beiden ersteren Reagentien erzeugt etwas alkalihaltiges Eisenhydroxyd, doch nicht bei Gegenwart von Weinsäure oder Zucker ( $\text{FeCl}_6 + 6\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_6 + 6\text{NaCl}$ ); Natriumcarbonat, Natriumhydrocarbonat, Ammoniumcarbonat: Rothbraunes, wenig oder gar kein Carbonat enthaltendes Eisenhydroxyd, das sich in überschüssigen Alkalihydrocarbonaten und Ammoniumcarbonat für einige Zeit löst, namentlich wenn die verdünnte Eisenoxydsalzlösung unter Umrühren in die Hydrocarbonat- oder Ammoniumcarbonatlösung gegossen wird ( $\text{FeCl}_6 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_6 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$ ); Natriumphosphat: Gelbliches, in Essigsäure unlösliches, in Salzsäure lösliches Eisenoxydphosphat ( $\text{FeCl}_6 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaCl} + 2\text{HCl}$ ); Wasserstoffsulfid fällt daraus unter Umwandlung des Eisenoxydsalzes oder Chlorids in Oxydulsalz resp. Chlorür fein vertheilten Schwefel ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S}$ ); Ammoniumhydrosulfid reducirt sie ebenfalls erst unter Abscheidung von Schwefel, fällt dann aber aus dem Oxydulsalz oder Chlorür schwarzes wasserhaltiges Eisensulfür:



Oxalsäure reducirt Eisenoxydsalzlösungen beim Erhitzen oder unter dem Einfluss des Sonnenlichts ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$ ); Kaliumcyanid fällt daraus einen rothbraunen Niederschlag, der sich langsam löst, in Lösung ist Kaliumferrocyanür; Kaliumferrocyanür fällt daraus blaues Ferriferrocyanür (Berlinerblau), das in Salzsäure unlöslich ist ( $2\text{FeCl}_6 + 3\text{K}_4\text{FeCy}_6 = \text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)_3 + 12\text{KCl}$ ); Kaliumferricyanid fällt sie nicht, färbt sie nur dunkelbraun; Bariumcarbonat fällt daraus alles Eisen als Hydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur ( $\text{FeCl}_6 + 3\text{BaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_6 + 3\text{BaCl}_2 + 3\text{CO}_2$ ); Gerbsäure fällt aus neutralen Lösungen blauschwarzes, in Säuren lösliches Ferritannat, Kaliumsulfocyanat färbt die Lösungen blutroth, es entsteht Ferrisulfocyanat ( $\text{FeCl}_6 + 6\text{KCys} = \text{Fe}(\text{Cys})_6 + 6\text{KCl}$ ); Kaliumpermanganat wird durch Eisenoxydsalze nicht reducirt, seine Lösung also nicht durch sie entfärbt.

Charakteristisch für Eisenoxydulsalze ist ihr Verhalten gegen Kaliumferrocyanür bei Luftabschluss, sowie gegen Kaliumferricyanid; zum Unterschiede



von Oxydsalzen bleiben sie unverändert beim Einwirken von Wasserstoffsulfid, Bariumcarbonat, Gerbsäure, Kaliumsulfocyanat, reduciren aber Kaliumpermanganat. Charakteristisch für Eisenoxydsalze ist ihr Verhalten gegen Kaliumferrocyanür, Bariumcarbonat, Gerbsäure, vor allen gegen Kaliumsulfocyanat, letzteres Reagens färbt Eisenoxydsalzlösungen noch bei der geringsten Spur Eisen röthlich.

Leicht lässt sich Eisenoxydsalz- oder Chlorürlösung in Oxydsalz- oder Chloridlösung umwandeln durch Erwärmen der Lösungen nach Zusatz von Salpeter-Salzsäure ( $2 \text{FeCl}_2 + 2 \text{HCl} + 2 \text{HNO}_3 = \text{FeCl}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2$ ), durch Erwärmen derselben mit Salpetersäurezusatz ( $6 \text{FeCl}_2 + 8 \text{HNO}_3 = 2 \text{FeCl}_6 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_6 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$ ), oder mit Zusatz von Salzsäure und Kaliumchlorat ( $6 \text{FeSO}_4 + 6 \text{HCl} + \text{KClO}_3 = 2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_6 + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Andererseits lässt sich die Reduction von Eisenoxydsalz- und Eisenchloridlösung in Eisenoxydsalz- resp. Eisenchlorürlösung leicht ausführen durch Sättigen der Lösungen mit Wasserstoffsulfid ( $\text{FeCl}_6 + \text{H}_2\text{S} = 2 \text{FeCl}_2 + 2 \text{HCl} + \text{S}$ ), oder mit Schwefeldioxydgas ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ), durch Zusatz von reinem Zink und Salzsäure, wobei allerdings gleichzeitig Zinksalz hineinkommt ( $\text{FeCl}_6 + \text{Zn} = 2 \text{FeCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ ) und durch Zusatz von Zinnchlorür, wobei auch Zinnsalz gelöst wird ( $\text{FeCl}_6 + \text{SnCl}_2 = 2 \text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ ).

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens wird es bei Gewichtsanalysen fast immer in Oxyd übergeführt und aus dessen Menge die des Eisens berechnet. Aus allen Eisenoxydsalzen von in der Hitze flüchtigen Oxydsäuren wird einfach durch Glühen Eisenoxyd erhalten. Man erhitzt sie in einem gewogenen bedeckten Porcellantiegel anfangs mässig, weiterhin immer stärker, bis das Gewicht des Tiegels nicht mehr abnimmt, Gewicht des Tiegels mit Oxyd — Gewicht des Tiegels = Gewicht des Eisenoxyds,  $\text{FeO}_3$ , von dem 100 Th. = 70 Th. Eisen entsprechen. — Aus allen Eisenoxydsalzen, welche in Wasser löslich sind oder sich in Salzsäure unter Entweichen ihrer Säure lösen, wird mittelst Ammoniak Eisenhydroxyd gefällt, dies in Oxyd übergeführt. Es wird die Lösung einer gewogenen Menge Salz in Wasser oder Salzsäure in einer Porcellanschale mit etwas überschüssigem Ammoniak vermischt, die Mischung bis fast zum Sieden erhitzt, darauf das gefällte Hydroxyd auf einem Filter gesammelt, sorgfältig mit siedendem Wasser ausgewaschen und Filter mit Inhalt getrocknet. Das Ammoniak darf nicht durch Alkalihydroxyd ersetzt werden, da durch dieses der Niederschlag alkalihaltig wird und bleibt. Man bringt nun den Inhalt des Filters so gut als er sich von ihm abreiben lässt in einen gewogenen Porcellantiegel, zerschneidet das Filter in Stückchen, bringt davon eins nach dem anderen auf den über der Gasflamme zum Glühen gebrachten umgekehrt liegenden Tiegeldeckel und glühet diesen, bis keine Kohle mehr in der hinterbleibenden Asche bemerkbar ist. Nunmehr glühet man den Tiegel selbst, legt den Deckel mit der Asche darauf, lässt ihn erkalten, wägt und berechnet aus dem Gewicht nach Abzug von 1 bis 2 mg Filterasche die Menge des im Tiegel enthaltenen Oxyds.

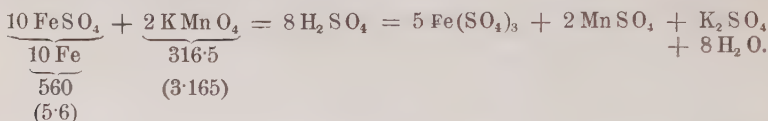
Sind Zucker, Weinsäure und andere organische Stoffe zugegen, welche die Fällung des Hydroxyds durch Ammoniak verhindern, so zerstört man diese vorher durch Glühen, oder fällt das Eisen als Sulfür aus der Lösung. Man bringt zu der im Glaskolben befindlichen neutralen Lösung einer abgewogenen Menge Eisenoxydsalz etwas Ammoniumchlorid, das die Abscheidung des Niederschlags befördert, dann Ammoniumhydrosulfid in geringem Ueberschuss, füllt den Kolben ganz mit Wasser, stellt ihn lose verschlossen an einen warmen Ort, bis sich das Eisensulfür abgeschieden hat. Dann wäscht man es erst durch Decantiren, darauf auf dem Filter gesammelt mit wenig Ammoniumsulfid enthaltendem Wasser, hält den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt, damit sich das Eisen-

sulfür an der Luft nicht oxydirt und als Eisenoxydulsulfat beim Waschen in Lösung geht und bringt Filter mit Inhalt in ein Becherglas. Man übergiesst es mit Wasser und Salzsäure, erwärmt bis der Geruch nach Wasserstoffsulfid verschwunden ist, filtrirt die entstandene Eisenchlorürlösung ab, versetzt sie mit Salpetersäure, damit Eisenchloridlösung entsteht und fällt endlich aus ihr mittelst Ammoniaks das Eisen als Hydroxyd.

Indirect lässt sich das Eisen in der Weise bestimmen, dass man seine Oxydulsalz- oder Chlorürlösung mit überschüssigem Natriumgoldchloridsalz mischt und erwärmt, dann aus dem reducirten Gold das Eisen berechnet ( $6 \text{ FeCl}_2 + 2 \text{ AuCl}_3 = 3 \text{ FeCl}_6 + \text{Au}_2$ ); 100 Th. reducirtes Gold = 85.28 Th. Eisen.

Von den zur massanalytischen Bestimmung des Eisens gebräuchlichen Methoden sind hervorzuheben:

Methode von Marguerite: Gründet sich darauf, dass Eisenoxydulsalze und Eisenchlorür durch Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) bei Gegenwart von Säuren in Eisenoxysalze, Eisenchlorid u. s. w. übergeführt werden und aus der dazu verbraucht werdenden Menge Kaliumpermanganat die des Eisens zu berechnen ist:



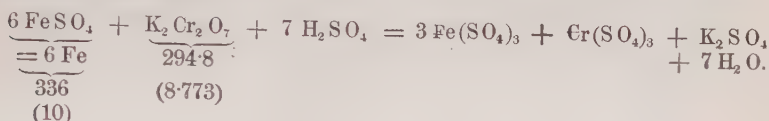
Dazu wird  $\frac{1}{10}$ -Normalchamäleonlösung gebraucht, es werden 3.165 g Kaliumpermanganatlösung mit Wasser zu 1 Liter gelöst. Um sich von ihrem richtigen Titer zu überzeugen werden 0.5617 g Klaviersaitendraht (= 0.56 g reines Eisen) in einem Glaskolben in etwa 40 cbcm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gelöst, ab und zu wird ein Stückchen Natriumhydrocarbonat zugesetzt um Kohlendioxydgas zu entwickeln, welches die auf die Lösung sonst leicht oxydirend wirkende Luft aus dem Kolben verdrängt, dann wird die Lösung mit Wasser auf 500 cbcm verdünnt. Wenn 100 cbcm dieser Lösung (= 0.112 g Eisen) sich mit 20 cbcm Chamäleonlösung mischen lassen, ehe die Mischung bleibend roth gefärbt erscheint, so entspricht 1 cbcm Chamäleonlösung = 0.003165 g  $\text{KMnO}_4$ , = 0.0056 g Fe.

Die Bestimmung des Eisens kann nur genau werden, wenn es vollständig als Oxydulsalz oder Chlorür gelöst ist. Ist der Eisengehalt eines Roheisens zu bestimmen, so werden davon 1.12 g in einem langhalsigen Glaskolben mit 20 cbcm Wasser und 4 g concentrirter Schwefelsäure übergossen. Die Oeffnung des Kolbens wird mit einem Kork verschlossen, in dem ein kurzes Glasrohr, auf diesem ein an der Seite längs aufgeschnittener kurzer Kautschukschlauch steckt, der wieder oben mit einem kurzen Glasstäbchen verschlossen ist. Das beim Lösen des Eisens sich entwickelnde Wasserstoffgas drückt die Spalte des Kautschukschlauchs auseinander und entweicht, lässt die Gasentwicklung aber nach, so schliesst sich die Spalte wieder und es kann zu der entstandenen Eisenoxydulsulfatlösung der sie sonst leicht oxydirende Sauerstoff der Luft nicht treten. Sollte die Lösung dennoch etwas Eisenoxysulfat enthalten, was sich schon durch ihre gelbe Farbe verrathen würde, so wird etwas gekörntes Zink dazu gegeben, damit es das Eisenoxysalz zu Oxydulsalz reducirt (S. 651).

Nachdem die so gewonnene Eisenoxydulsulfatlösung vom ungelöst gebliebenen Zink abgegossen und mit luftfreiem Wasser auf 200 cbcm verdünnt worden ist, werden 100 cbcm derselben (= 0.56 g Roheisen) in einem Glaskolben noch mit 300 bis 400 cbcm Wasser verdünnt und noch 5 bis 10 cbcm Schwefelsäure hinzugefügt. Dann wird aus einer Ausgussbürette so lange unter Umschütteln  $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleonlösung zugesetzt, bis die Mischung

eben roth erscheint und roth bleibt, also kein Eisenoxydulsalz mehr enthält. Die verbrauchten cbcm Chamäleonlösung ergeben den Procentgehalt des Roheisens an Eisen. Sind z. B. 95.4 cbcm Chamäleonlösung verbraucht, so entsprechen sie  $95.4 \times 0.0056 = 0.53424$  g Eisen, und da diese in 0.56 g Roheisen waren, so enthält es entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Chamäleonlösung 95.4 Proc. reines Eisen nach der Gleichung  $0.56 : 0.53424 = 100 : 95.4$ .

Methode von Penny: Gründet sich darauf, dass Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung Eisenoxydulsalz in Oxydsalz umwandelt und Kaliumferricyanid aus Eisenoxydulsalzlösung Turnbull's Blau fällt, Eisenoxydsalzlösung aber nicht bläuet:



Dazu wird eine Lösung von 8.773 g Kaliumdichromat in Wasser zu 1 l verdünnt gebraucht; 1 cbcm = 0.008773 g  $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ , = 0.01 g Fe; ausserdem ist diese Lösung noch zehnfach mit Wasser verdünnt anzuwenden nothwendig, 1 cbcm = 0.001 g Fe.

Eine gewogene Menge (2 bis 3 g) des Eisens oder der Eisenverbindung wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung, wenn sie Eisenoxydsulfat enthalten sollte, mit Zink versetzt, um eine Eisenoxydulsalatlösung zu erhalten. Diese wird mit Wasser auf 250 cbcm verdünnt. Dann werden 50 cbcm davon in einem Glaskolben gebracht, mit nicht zu wenig verdünnter Schwefelsäure gemischt, dazu wird unter Umschütteln aus einer Bürette concentrirte Chromatlösung gesetzt, von Zeit zu Zeit ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen der bald grün gewordenen Mischung auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen Kaliumferricyanidlösung vereinigt, bis dabei nur noch schwache Bläung eintritt. Dann wird unter öfterem Prüfen vorsichtig verdünnte Chromatlösung zugetropfelt, bis eine Bläung der vereinigten Tropfen gar nicht mehr eintritt, das Eisenoxydulsalz also ganz oxydirt ist. Aus der verbrauchten Menge Chromatlösung ist die des Eisens zu berechnen: Sind z. B. 2.5 g Eisen oder Eisenverbindung als Oxydulsalz gelöst, 50 cbcm der auf 250 cbcm verdünnten Lösung (= 0.5 g Substanz) verwendet und zur Oxydation ihres Oxydulsalzes 26 cbcm concentrirte und 20 cbcm verdünnte Chromatlösung verbraucht, so sind das zusammen 28 cbcm concentrirte Chromatlösung, welche  $28 \times 0.01 = 0.28$  g Eisen entsprechen, und da diese in 0.5 g Eisenverbindung sind, so enthält diese 56 Proc. Eisen nach der Gleichung  $0.5 : 0.28 = 100 : 56$ .

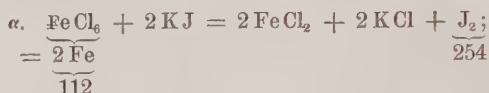
Von diesen beiden Methoden hat die Marguerite'sche den Vorzug vor der Penny'schen, dass sie keine besondere Prüfung auf Beendigung der Oxydation verlangt, aber den Nachtheil, dass sich der Titer der Chamäleonlösung leicht verändert, während Kaliumdichromatlösung lange unverändert bleibt. Selbstverständlich dürfen bei beiden maassanalytischen Bestimmungen keine andere oxydirbare Stoffe, wie z. B. organische Substanzen, Schwefeldioxyd, salpetrige Säure und andere Oxydulsalze zugegen sein, auch keine Salpetersäure oder Nitrate, da erstere und die aus letzteren frei werdende Salpetersäure ebenfalls oxydirend auf Eisenoxydulsalz wirken würden.

Enthält eine Eisenverbindung Oxydul und Oxyd und soll das Eisen des ersteren und das des letzteren besonders bestimmt werden, so wird ihre Lösung in verdünnter Schwefelsäure, welche Eisenoxydul- und Eisenoxydsulfat enthält, mit Zink behandelt, dadurch das Oxydsulfat in Oxydulsulfat reducirt, und in



ihr die Gesamtmenge des Eisens maassanalytisch bestimmt. Dann wird nochmals eine Lösung der Verbindung in verdünnter Schwefelsäure bei möglichstem Luftabschluss dargestellt und diese Eisenoxydul- und Eisenoxydsulfatlösung ebenfalls maassanalytisch geprüft, dabei aber nur das Eisen bestimmt, das als Oxydsulfat in Lösung, als Eisenoxydul in der Verbindung war. Wird diese Menge Eisen von der gefundenen Gesamtmenge Eisen abgezogen, so ist der Rest die Menge des als Oxyd vorhanden gewesenen Eisens.

Methode von Mohr, Braun: Gründet sich darauf, dass Eisenoxydsalze und Chlorid in warmer Lösung durch Kaliumjodidlösung in Oxydsalze resp. Chlorür reducirt werden, dabei freies Jod auftritt, dessen Menge durch Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden kann und dass darnach die Menge des Eisens zu berechnen ist:



Diese Bestimmung des Eisens setzt voraus, dass das Eisen vollständig in Oxydsalz umgewandelt worden ist; es gehören dazu

1) Eisenchloridlösung: 10.04 g blanker Claviersaitendraht (= 10 g Eisen) werden in einem schräg liegenden Glaskolben in Salzsäure gelöst, der Lösung werden portionsweise etwa 2 g Kaliumchlorat zugesetzt, dann das überschüssige Chlor der Lösung durch längeres Kochen vollständig entfernt und die erkaltete Lösung mit Wasser auf 1 Liter verdünnt: 1 cbcm = 0.01 g Eisen.

2) Natriumthiosulfatlösung: Etwa 12 g krystallisirtes Natriumthiosulfat werden in Wasser zu 1 Liter gelöst.

Zunächst werden 10 cbcm der Eisenchloridlösung in eine Glasflasche mit Glasstöpsel gebracht und nachdem ihre freie Säure annähernd durch Natronlauge neutralisirt worden ist, der nur schwach sauren Lösung etwa 3 g Kaliumjodid zugesetzt. Die Flasche wird sogleich verstopft und gut verschlossen 15 bis 20 Minuten im Wasserbade auf 50 bis 60° erwärmt. Nach völligem Erkalten wird zu dem Inhalt der Flasche aus einer Bürette so lange Natriumthiosulfatlösung zugesetzt, bis die Mischung nur schwach weingelb erscheint, dann setzt man etwas Stärkmehlelester hinzu, und wieder Natriumthiosulfatlösung, bis die blaue Farbe des gebildeten Jodstärkmehls völlig verschwunden ist. Die verbrauchte Menge Natriumthiosulfatlösung entspricht dann 0.1 g Eisen.

Die Bestimmung des Eisens in der Lösung einer gewogenen Menge Eisenverbindung geschieht in gleicher Weise. Die nur Oxydsalz oder Chlorid enthaltende Lösung darf nicht sehr sauer sein, auch keine andere das Kaliumjodid zersetzende Substanzen, wie Chlor, Salpetersäure enthalten. Sind beispielsweise für 0.5 g Eisenverbindung in Lösung 42 cbcm Natriumthiosulfatlösung verbraucht, von der nach Feststellung 18 cbcm = 0.1 g Eisen entsprechen, so entsprechen 42 cbcm = 0.2333 g Eisen und es enthält die Eisenverbindung 46.66 Proc. Eisen nach der Gleichung 0.5 : 0.2333 = 100 : 46.66.

Zu prüfen ist das für pharmaceutische Zwecke zu verwendende Eisen, besonders Ferrum pulveratum, auf Kohlenstoffgehalt: Beim Uebergiessen des Eisens mit Salzsäure giebt sich der chemisch gebundene Kohlenstoff am unangenehmen Geruch des sich entwickelnden Wasserstoffgases zu erkennen, während der mechanisch beigemengte in schwarzen Flocken ungelöst bleibt; auf Schwefeleisen (von dem nach Pharm. germ. eine Spur zulässig ist): Es veranlasst die Entwicklung eines Wasserstoffsulfid enthaltenden Wasserstoffgases



beim Lösen des Eisens in Salzsäure, das Gas bräunt in Folge dessen einen mit alkalischer Bleilösung getränkten Papierstreifen; auf Phosphoreisen: Bei seiner Gegenwart entwickelt das Eisen mit Salzsäure übergossen Phosphorwasserstoffgas, das einen mit neutraler Silbernitratlösung getränkten Papierstreifen schwärzt, auch ist der Phosphor an einem gelben Niederschlag zu erkennen, den Ammoniummolybdat in der salpetersauren Lösung des Eisens hervorruft; auf Arsen: Die Lösung von arsenhaltigem Eisen in Königswasser lässt zur Trockne verdampft einen Rückstand, dessen Lösung in verdünnter Schwefelsäure im Marsh'schen Apparat Arsenwasserstoff entwickelt; auf Silicium: Die Lösung des Eisens in Königswasser lässt nach dem Verdampfen einen Rückstand von Eisenchlorid, Kohle event. Kieselerde, er giebt beim Glühen mit Alkalicarbonat eine Schmelze, aus der Kieselerde auszuscheiden sein würde (I. 684); auf Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel: Wird aus der Lösung des Eisens in Königswasser durch überschüssiges Ammoniak Eisenhydroxyd gefällt, so darf die abfiltrirte Lösung mit Ammoniumhydrosulfid weder weisses Zinksulfid noch schwarzes Kupfer-, Kobalt- und Nickelsulfid ausscheiden; auf Mangan: Wird aus derselben Lösung das Eisen als Hydroxyd mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt, so würde event. Manganchlorür gelöst bleiben, Ammoniumhydrosulfid aus dem Filtrat fleischfarbendes Mangansulfür fallen, das mit Soda auf Platinblech erhitzt eine grüne Schmelze von Natriummanganat geben würde; auf Blei: Bei seiner Gegenwart giebt die nicht zu saure salzsaure Lösung nach Zusatz von 4 Vol. verdünnter Schwefelsäure weisse Trübung von Bleisulfat; noch besser wird es nach Biltz als Sulfat erkannt, wenn man der salzsauren Lösung einige Tropfen Schwefelsäure, dann einen geringen Ueberschuss von Ammoniak zufügt, um vorhandenes Bleichlorid zu zersetzen, dann aber das 4 bis 5-fache Volumen verdünnter Schwefelsäure zusetzt und schüttelt, die Mischung wird bei kleinster Menge Blei durch Bleisulfat getrübt werden.

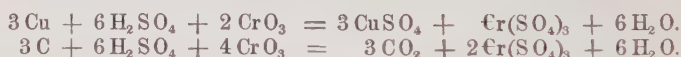
Das durch Wasserstoff reducirte Eisen ist noch besonders zu prüfen auf gänzliche Löslichkeit in verdünnter warmer Salzsäure, nach Schacht auch in 25 Th. Eisenchloridlösung von 1·3 spec. Gew. bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Einwirken, ferner auf gebundenen und beigemischten Kohlenstoff wie angegeben, dann auf oxydirtes Eisen, das darin nicht selten und gewöhnlich als Eisenoxyduloxyd vorkommt. Die Erkennung und Bestimmung des letzteren giebt sich aus seiner Schwerlöslichkeit in Brom- und Jodlösung zu erkennen, in denen sich Eisen leicht als Bromür resp. Jodür löst: Schüttelt man 3·5 g Eisen mit 200 cbcm kaltem Wasser, dem 20 g Brom, besser 16 g Jod und 15 g Kaliumbromid zugesetzt sind während eines Tages öfter um, so bleiben die Oxyde ungelöst, das Eisen ist gelöst; erstere werden abfiltrirt, erst mit Wasser, dann mit Weingeist abgewaschen und getrocknet gewogen. 10 Proc. Rückstand machen das Präparat nicht unbrauchbar, wenn es nur aus Oxyden des Eisens besteht, die Pharm. germ. gestattet sogar 50 Proc., das ist zu viel. — Man kann auch auf den Gehalt an oxydirtem Eisen im Ferrum reductum aus der Menge von Eisenoxyd schliessen, welches eine gewogene Menge desselben giebt; 100 Th. reines Eisen geben 142·8 Th., 100 Th. Eisenoxyduloxyd = 103·4 Th. Oxyd, für je 0·394 Proc. Oxyd weniger als 142·8 ist 1 Proc. Eisenoxyduloxyd im Präparat. Man löst eine gewogene Menge Eisen im Glaskolben in Salpetersäure, verdampft die klare Lösung in einer gewogenen Schale zur Trockne, befeuchtet den Rückstand noch einmal mit Salpetersäure, erhitzt denselben, glüht zuletzt und wägt die Schale nach dem Erkalten: Gewicht der Schale mit Oxyd — Gewicht der Schale = Gewicht des Oxyds aus der angewandten Menge reducirten Eisens. Bei 50 Proc. Eisenoxyduloxyd giebt das Eisen  $50 \times 0·394 = 19·7$  weniger als 142·8, also 123·1 Th. Eisenoxyd.

Der in Brom- oder Jodlösung unlöslich gebliebene Theil von Ferrum reductum löst sich in Salzsäure als Chlorürchlorid, während die directe Lösung

eines oxydhaltigen Eisens wohl meistens nur Chlorür enthält; denn das aus der Säure durch Eisen entwickelte Wasserstoffgas reducirt sogleich das durch Salzsäure aus dem Oxyd entstandene Chlorid zu Chlorür.

Für die technische Verwendung des Roheisens ist es oft von Wichtigkeit, seinen Gehalt an fremden Stoffen zu kennen, deren Bestimmung nicht selten Aufgabe des Chemikers und Apothekers ist, z. B. vom

Gesammtkohlenstoff (chemisch gebundenen und mechanisch eingemengten Kohlenstoff). Eine gewogene Menge des durch Feilen möglichst zerkleinerten Eisens wird mit Kupferoxyd gemengt in einem im Verbrennungsofen liegenden Glasrohr mit vorgelegtem Kupferoxyd und im darüber geleiteten trockenen Sauerstoffgas wie bei der Verbrennung organischer Stoffe mit Kupferoxyd (I. 704) erhitzt, zuletzt stark geglüht; dabei verbrennt sämmtlicher Kohlenstoff auf Kosten des übergeleiteten und des im Kupferoxyd gebundenen Sauerstoffs zu Kohlendioxydgas, das wird in einem vorgelegten Kaliapparat und Natronkalkrohr aufgesammelt, wie bei der Elementaranalyse organischer Körper dem Gewicht nach bestimmt und aus seiner Menge die des Kohlenstoffs berechnet: 100 Th. Kohlendioxydgas = 27.27 Kohlenstoff. — Oder: Es wird das zerkleinerte Eisen mit überschüssiger Kupfersulfatlösung übergossen ( $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ ), nach vollendeter Zersetzung die entstandene Eisenoxydulsulfatlösung entfernt und der wesentlich aus Kupfer und dem Gesamtkohlenstoff bestehende Rückstand in einem Kolben mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Chromsäure übergossen und erhitzt, wobei sich aller Kohlenstoff als Kohlendioxydgas entwickelt; dies wird wie angegeben aufgesammelt, sein Gewicht bestimmt und daraus die Menge des Kohlenstoffs berechnet (Ullgren):



Oder: Es wird das zerkleinerte Eisen in kleinen Portionen in einem Glaskolben in ein Chlor entwickelndes Gemisch von Braunsteinpulver und Salzsäure eingetragen; dabei löst sich das Eisen, Graphit bleibt ungelöst, etwa gebildeter Kohlenwasserstoff wird durch Chlor in Salzsäure und Kohlenstoff zersetzt, letzterer bleibt mit dem Graphit ungelöst, beide werden dann durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffgase bestimmt (v. Kobell).

Mechanisch eingemengter Kohlenstoff. Es bleibt beim Lösen des Eisens in verdünnter Salzsäure neben Kieselsäure etwas Eisen, eine geringe Menge gebunden gewesenen Kohlenstoffs zurück, während der grösste Theil des letzteren als Kohlenwasserstoff entweicht. Der Rückstand wird auf einem Asbestfilter gesammelt, nach einander mit siedendem Wasser, Kalilauge, Weingeist und Aether ausgezogen um die humusartige Kohle zu lösen, dann in dem getrockneten Rückstand der Kohlenstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd u. s. w. bestimmt.

Chemisch gebundener Kohlenstoff. Wird meistens nicht direct bestimmt, sondern aus der Gewichts Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoff und dem mechanisch eingemengten Kohlenstoff berechnet.

Schwefel. Eine gewogene Menge Eisen wird in einem Glaskolben in verdünnter Salzsäure gelöst und das aus schwefelhaltigem Eisen entwickelte wasserstoffsulfidhaltige Wasserstoffgas durch ein mit Glasperlen gefülltes Glasrohr geleitet, welche ersteren mit salzsäurehaltigem Bromwasser benetzt sind ( $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Nach beendeter Zersetzung werden die Glasperlen sorgfältig mit Wasser abgespült, aus der klaren Lösung wird direct mit Bariumchlorid die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und aus dessen Menge die des Schwefels berechnet (I. 364) (Johnston, Landolt).

**Phosphor.** Eine gewogene Menge Eisen wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder mit Salpetersäure befeuchtet, dann Wasser zugesetzt und das Unlösliche abfiltrirt. Aller Phosphor ist als Phosphorsäure im Filtrat. Sie wird aus ihm mit Ammoniummolybdat als gelbes Ammoniumphosphormolybdat gefällt, dies abfiltrirt, in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und aus dessen Menge die des Phosphors berechnet: 100 Th.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 27.92$  Th. P (I. 529).

**Silicium.** Die Lösung einer gewogenen Menge Eisen in Salpetersäure wird in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand unter Zusatz von Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, es bleiben Kieselerde und Graphit auf dem Filter. Nachdem der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet, in einem Porcellantiegel stark geglühet ist, wird er in demselben Tiegel mit Alkalicarbonat zusammengeschmolzen und aus der alles Silicium als Alkalisilicat enthaltenden Schmelze wie bei der Analyse von Silicaten Kieselsäure ausgeschieden (I. 684); sie wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht, aus ihrer Menge die des Siliciums berechnet: 100 Th.  $\text{SiO}_2 = 46.66$  Th. Si.

**Mangan.** Aus der salzsauren Lösung einer gewogenen Menge Eisen wird durch eine Mischung von Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung alles Eisen als Hydroxydul gefällt, aus der davon abzufiltrirenden Lösung das Mangan durch Natriumcarbonat als Manganoxydulcarbonat. Dies wird abfiltrirt und in Manganoxyduloxyd,  $\text{MnMnO}_4$ , verwandelt gewogen (s. Mangan), und aus dessen Menge die des Mangans berechnet: 100 Th.  $\text{MnMnO}_4 = 71.97$  Th. Mn.

Die Anwendung des Eisens ist so bekannt, dass eine Erörterung derselben hier überflüssig erscheint; gepulvertes und reducirtes Eisen dienen direct als Medicamente, es wird Eisen zur Darstellung vieler pharmaceutischer Präparate verwendet, man nimmt dazu am besten Drahtseisen, weil es am reinsten ist.

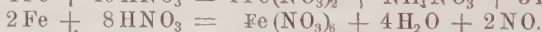
**Verbindungen des Eisens.** Mit vielen Elementen verbindet sich Eisen direct. Mit Wasserstoff verbindet es sich und schliesst bis zum 13fachen seines Volumens davon ein, wenn es elektrolytisch aus Lösungen seiner Verbindungen ausgeschieden wird (Roberts); seine Umwandlung in Oxyd, die Bildung von Rost ist Seite 647 erwähnt. In der Wärme vereinigt es sich leicht mit Chlor, Jod, Brom, es nimmt beim Glühen Schwefel auf. Wie schon aus der Bildung des Gusseisens zu schliessen ist, verbindet sich Eisen in Glühhitze leicht mit Kohlenstoff, es zerlegt im glühenden Zustande Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd und nimmt ihren Kohlenstoff auf. Ebenso verbindet es sich glühend leicht mit Silicium, das es aus der Kieselerde reducirt, auch mit Bor, Arsen, mit letzterem bei Luftabschluss erhitzt bildet es ein weisses, sehr sprödes Eisenarsenid,  $\text{FeAs}$ . Mit Stickstoff ist dagegen Eisen nicht direct zu vereinigen; wird aber Ammoniakgas über glühenden Eisendraht geleitet, so wird es zerlegt und das Eisen nimmt etwas Stickstoff auf, bildet Eisennitrid,  $\text{Fe}_2\text{N}$ , das jedoch in höherer Temperatur wieder zerlegt wird (Berthollet); bei Hellrothglühhitze giebt durch Wasserstoff reducirtes Eisen im Ammoniakgasstrome ein anderes Nitrid, nahezu der Formel  $\text{Fe}_5\text{N}_2$  entsprechend zusammengesetzt (Rogstadius); das letztere ist auch als metallglänzender Ueber-



zug auf einer Lava vom Aetna von Silvestri gefunden worden. Erhitzt man Eisenpulver im Phosphorwasserstoffgasstrom, so entsteht graues, nicht magnetisches Eisenphosphid,  $\text{Fe}_3\text{P}_4$ , wird es aber in Phosphordampf erhitzt, so entsteht eine dunkelgraue Verbindung,  $\text{FeP}$ . Diese verschiedenen Eisenphosphide lösen sich in heisser Salzsäure unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Phosphorsäure und schmelzen mit Eisen in allen Verhältnissen zusammen (Freese).

Eisen bildet nicht leicht mit anderen Metallen Legirungen, doch kennt man solche mit Aluminium, Mangan, Wolfram; auch Eisenamalgam bildet sich nicht leicht. Es entsteht jedoch beim Zusammenreiben von Eisenpulver mit Quecksilberchlorid und Wasser, ferner wenn Eisenoxydulsulfatlösung mit einem Daniell'schen Element zersetzt wird, von dessen + Pol ein Eisendraht in die Lösung und von dessen — Pol ein Eisendraht in einen Tropfen Quecksilber taucht. Die Zusammensetzung dieses Amalgams ist verschieden und von der Dauer und Intensität des Stromes abhängig, eisenarmes Amalgam ist flüssig, eisenreicheres weich, selbst krystallinisch.

In den meisten verdünnten Säuren löst sich das Eisen unter Wasserstoffentwicklung als Oxydulsalz oder ein diesem entsprechendes Salz. Reines Eisen löst sich auch in fein vertheiltem Zustande in heisser concentrirter Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung als Oxydulsulfat, kohlenstoffhaltiges dagegen kaum, weshalb man concentrirte Schwefelsäure in gusseisernen Gefässen erhitzen kann, ohne sie zu zerstören. In kalter Salpetersäure, welche nicht über 1.35 spec. Gew. besitzt, löst sich das Eisen als Oxydnitrat ohne Gasentwicklung unter gleichzeitiger Bildung von sich lösendem Ammoniumnitrat, beim Erhitzen aber, sowie bei Anwendung überschüssiger concentrirterer Säure bildet sich in der Kälte Oxydnitrat unter Entwicklung von Stickoxyd, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht:



Unter gewissen Umständen wird Eisen von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, es ist „passiv“, fällt dann auch Kupfer nicht aus seinen Lösungen; passiv wird es ferner beim Eintauchen in Lösungen von Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd (Keir); rasch wird es beim Eintauchen in concentrirte Salpetersäure passiv, wenn es kohlenstoffreich ist, oder sich mit dichter Kohle oder Platin in inniger Berührung befindet (de Regnon), oder wenn der + elektrische Strom durch das Eisen während des Eintauchens geht. Nach Schönbein sollte das Passivwerden des Eisens darauf beruhen, dass es durch Berührung mit starker Salpetersäure, oder durch den galvanischen Strom elektronegativer werde, nach Faraday und Beetz aber beruht es darauf, dass sich auf dem Eisen eine äusserst dünne Schicht von Oxyd bildet, welche die Berührung des Eisens mit den Säuren, damit deren Einwirkung verhindert. Für die letztere Annahme spricht, dass auch ein Eisendraht bei schwachem Erhitzen passiv wird, weil sich eine dünne Oxydschicht auf ihm bildet.

Von den zahlreichen Verbindungen des Eisens werden die folgenden in der Pharmacie und Medicin gebraucht.



Mit Chlor ist Eisen in zwei Verhältnissen verbunden bekannt, beide Verbindungen sind sowohl für sich, als in Lösung in der Pharm. germ. aufgenommen:

$\text{FeCl}_2$  Eisenchlorür.

$\text{FeCl}_3$  Eisenchlorid.

Eisenchlorür (Ferrochlorid),  $\text{FeCl}_2$ . Es soll nach L. Smith in gewissem Meteoreisen vorkommen, bildet sich beim Erhitzen von überschüssigem Eisen in Chlorgas nicht ohne etwas Eisenchlorid (Thénard), beim Einwirken von trockenem Wasserstoffchloridgas auf glühende Eisenfeile (Wöhler und Liebig), beim Ueberleiten von trockenem Wasserstoffgas über erhitztes Eisenchlorid unter Entweichen von Wasserstoffchlorid ( $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl}$ ); ferner beim Erhitzen einer Mischung von etwa gleichen Theilen Eisenfeile und Ammoniumchlorid bei Luftabschluss (Geuther und Forsberg). Neutrale Eisenchlorürlösung (s. unten) wird in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft, das zurückbleibende etwas oxydhaltige Chlorür mit dem gleichen Volumen Ammoniumchlorid zusammengerieben in einen im Sandbade stehenden Glaskolben gebracht und erhitzt. Es entsteht ein leicht schmelzendes, dünnflüssiges, dunkelbraunes Doppelchlorid, das bei starkem Erhitzen Ammoniumchlorid verliert und Eisenchlorür hinterlässt. Etwas Oxyd im angewandten Eisenchlorür wird durch das Ammoniumchlorid zum Theil reducirt, zum Theil in verdampfendes Chlorid verwandelt.

Wasserfreies Eisenchlorür bildet weisse, blättrige Krystalle, hexagonale Tafeln (Sénarmont) von 2.528 spec. Gewicht (Filhol), ist hygroskopisch, schmilzt bei Rothglühhitze, sublimirt in noch höherer Temperatur bei Luftabschluss unzersetzt, giebt bei Luftzutritt aber unter dem Einfluss des Sauerstoffs flüchtiges Eisenchlorid und zurückbleibendes Eisenoxyd ( $6\text{FeCl}_2 + \text{O}_3 = 2\text{FeCl}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). In Glühhitze zerlegt es darüber geleiteten Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoff, Wasserstoffchlorid und magnetischem Eisenoxyduloxyd ( $3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 6\text{HCl} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

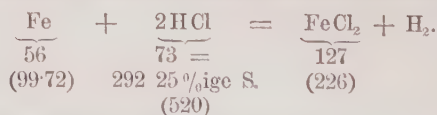
Eisenchlorür absorbirt leicht Ammoniakgas, verwandelt sich dabei in weisses, pulvriges Eisenchlorür-Ammoniak,  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ , das bei vorsichtigem Erhitzen Ammoniak theilweis verliert und  $3\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  giebt; bei schnellem und starkem Erhitzen im Ammoniakgasstrom verwandelt sich Eisenchlorür in silberweisses Eisennitrid,  $\text{Fe}_3\text{N}$  (Rogstadius),  $\text{Fe}_2\text{N}$  (Stahlschmidt). In Wasser und Weingeist ist Eisenchlorür löslich, in Aether unlöslich.

Krystallisirtes Eisenchlorür,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Glauber bemerkte 1648 die Zerfliesslichkeit des Rückstandes, der beim Abdampfen einer Lösung von Eisen in Salzsäure hinterbleibt, Boyle fand ihn krystallisirbar und in Weingeist löslich. Wird die Lösung von Eisen in Salzsäure (s. unten) mit etwas

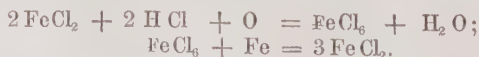
überschüssigem Eisen möglichst bei Luftabschluss abgedampft, genügend concentrirt siedend in ein mit etwas Salzsäure ausgespültes Glas filtrirt, so scheidet sich aus dem erkaltenden schwachbläulichen Filtrat das Chlorür in durchsichtigen, bläulichen, monoklinen Krystallen von 1.93 spec. Gew. aus. Sie sind hygroskopisch, müssen daher gesammelt schnell zwischen Papier abgepresst und bei 30° getrocknet werden. An der Luft werden sie durch Sauerstoffaufnahme leicht grün, später beim Uebergang in Oxychlorid braun, sie verwittern im Vacuum neben Schwefelsäure unter Verlust von 2 Mol. Wasser, schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, werden bei stärkerem Erhitzen bei Luftabschluss wasserfrei und zersetzen sich beim Erhitzen bei Luftzutritt unter Sauerstoffaufnahme in Oxyd und Chlorid.

Die Pharm. germ. hat aufgenommen

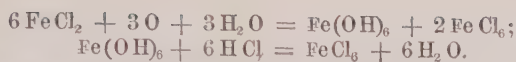
a) Eisenchlorür, *Ferrum chloratum* (*Ferrum muraticum oxydulatum*). Ist nicht ganz wasserfreies Eisenchlorür, enthält meistens so viel Wasser, dass es annähernd der Formel  $\text{FeCl}_2, 11_2\text{O}$  entspricht. Es werden nach und nach 110 Th. Eisenfeile oder Eisendraht zu 520 Th. Salzsäure von 1.124 spec. Gew. in einen Glaskolben geschüttet. Nachdem die Wasserstoffgasentwicklung nachgelassen hat wird der Kolben einige Stunden im Wasserbade erhitzt, darauf die Lösung portionsweise vom ungelöst gebliebenen Eisen abfiltrirt, das Filtrat ohne Verzug in einer Porcellanschale bis zur Salzhaute abgedampft, 1 Th. Salzsäure dazu gefügt und die Mischung unter Umrühren über mässigem Feuer bis zur breiigen Consistenz, oder so lange abgedampft, bis eine herausgenommene Probe des grünlichen Breis alsbald auf einer Porcellanplatte erhärtet. Dann wird die Schale vom Feuer entfernt, das erkaltete trockne Chlorür zerrieben und sogleich in trockne, gut zu verschliessende Gläser gebracht:



Nach der Gleichung bleiben vom angewandten Eisen etwa 10 Th. ungelöst, was nothwendig ist, damit das beim Einwirken von Luft auf das Eisenchlorür leicht entstehende Eisenchlorid sogleich wieder zu Eisenchlorür reducirt wird:



Die zur filtrirten Eisenchlorürlösung gesetzte Salzsäure verhindert die Abscheidung von Eisenhydroxyd, das etwa beim Einwirken der Luft auf die verdampfende Lösung entstand, sie löst es sogleich als Chlorid auf:



Um aber auch die Bildung von Eisenchlorid möglichst zu beschränken ist es gut die Lösung mit Eisenfeile in Berührung ziemlich weit zu verdampfen, sie portionsweise vom Eisen abzufiltriren und schnell zur Trockne zu verdampfen.

Blassbläulichgrünes, hygroskopisches Salzpulver, das geruchlos ist, salzig, aber nicht herbe schmeckt, bei Luftabschluss erhitzt sublimirt, bei starkem Erhitzen unter Luftzutritt in Oxyd übergeht, während Chlorid entweicht. Es löst sich klar in gleichviel salzsäurehaltigem Wasser, in Weingeist, nicht in Aether.

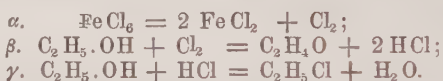
b) **Eisenchlorürlösung, Liquor ferri chlorati** (Liquor ferri muriatici oxydulati), ist die etwas salzsäurehaltige wässrige Lösung des Eisenchlorürs. Es werden 110 Th. Eisen mit 520 Th. Salzsäure (1.124 spec. Gew.) zusammengebracht, die wie oben angegeben zu erhaltende Lösung wird vom ungelöst gebliebenen Eisen direct in ein Gefäss filtrirt, was 1 Th. Salzsäure enthält und das Filtrat mit Wasser bis zu 1 Liter vermischt. Grünliche, klare, zusammenziehend schmeckende, schwach sauer reagirende Flüssigkeit von 1.226 bis 1.23 spec. Gew. und 10 Proc. Eisen, = 22.61 Proc. wasserfreiem Eisenchlorür. Sie wird an der Luft unter Sauerstoffzutritt leicht gelblich und scheidet gelbbraune Flocken eines Oxychlorids aus, weshalb sie in gut verschliessbaren kleinen Gläsern aufbewahrt werden muss.

c) **Eisenchlorürtinctur, Tinctura ferri chlorati** (Tinctura martis salita), ist eine klare gelblichgrüne Lösung von 25 Th. frisch bereitetem trocknen Eisenchlorür in 225 Th. Weingeist von 0.892 spec. Gew., die zu ihrer Haltbarkeit mit 1 Th. Salzsäure vermischt ist (s. oben). Sie enthält 10 Proc. trocknes Eisenchlorür, verhält sich bei Luftzutritt wie wässrige Eisenchlorürlösung.

d) **Aetherische Eisenchlorürtinctur, Tinctura ferri chlorati aethera** (Spiritus ferri chlorati aethereus, Liquor anodynus martiatus) ist eine Lösung von Eisenchlorür mit etwas Eisenchlorid in Aether-Weingeist und wenig Aethylchlorür, auch wohl Aldehyd. Sie wurde 1725 vom russischen Feldmarschall Bestuscheff-Rumin bereitet, nach ihm „Bestuscheff's Nerventinctur, Tinctura tonico-nervina Bestuscheffii“ genannt, später vom französischen Brigadier Lamotte als Geheimmittel unter dem Namen „Lamotte's Goldtropfen, Tinctura aurea de Lamotte“ verkauft. Als nach dessen Tode das Geheimniss der Darstellung dieses inzwischen zu grossem Ansehen gekommenen Heilmittels bewahrt blieb, liess es Bestuscheff von Model, dieser später

von seinem Neffen Winterberger bereiten, letzterer lehrte die Bereitung seinem Schwiegersohne, dem Apotheker Durup in Moskau, und nachdem dieser und Winterberger gestorben waren, verkauften die Erben 1781 das Geheimniss der Bereitung der Kaiserin Catharina II., welche es veröffentlichen liess. Klaproth in Berlin vereinfachte 1782 die Darstellung des damals sehr mysteriös und umständlich darzustellenden Präparates, Buchholz widerlegte die Ansicht, dass es durch Digestion von Eisenoxyd mit Aether zu erhalten sei.

Nach der Pharm. germ. sollen 1 Th. Eisenchloridlösung und 14 Th. Aetherweingeist (Spiritus aethereus) in langen Cylinderflaschen wohl verschlossen dem Sonnenlicht bis zur Entfärbung des braungelben Gemisches ausgesetzt werden; dann sollen die Flaschen wieder an einen schattigen Ort gestellt, öfter geöffnet und wieder geschlossen werden, bis ihr Inhalt abermals gelblich bis bräunlichgelb geworden ist. Im Sonnenlicht zersetzt sich das Eisenchlorid bei Gegenwart von Weingeist und Aether in Eisenchlorür und Chlor ( $\alpha$ ); während ersteres sich löst, wirkt letzteres namentlich auf Weingeist ein, bildet daraus Aldehyd und Salzsäure ( $\beta$ ), diese aus Weingeist Aethylchlorür und Wasser ( $\gamma$ ), sie alle lösen sich auf:



Die fast farblose Lösung wird im Dunkeln bei Zutritt von Luft durch Bildung von etwas löslichem Oxychlorid, auch durch Rückbildung des Eisenchlorids aus dem gelösten Chlorür durch noch vorhanden gewesenes Chlor, wieder gelblich bis gelblichbraun gefärbt, ihr Aldehyd wird theilweis durch Oxydation in Essigsäure verwandelt, so gefärbt wird sie dispensirt. Die klare, gelbliche bis gelblichbraune Tinctur, welche nach Aether riecht, brennend und etwas zusammenziehend schmeckt, sauer reagirt, 0·84 bis 0·85 spec. Gew. besitzt, enthält 1 Proc. Eisen gelöst, muss in mit Glasstöpseln verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Zu erkennen ist Eisenchlorür in seinen Lösungen an den Reactionen, welche sie wie die Eisenoxydulsalzlösungen (S. 649) und Chloride (I. 230) geben; zu prüfen ist es auf Eisenchlorid, was nie ganz fehlen wird: Die Lösung wird bei seiner Gegenwart auf Zusatz von Kaliumsulfocyanat roth gefärbt, von Gerbsäure bläulichschwarz gefällt; auf Eisenoxydulsulfat: Dies würde aus der Lösung des Chlorürs in schwach salzsäurehaltigem Wasser (1:1) auf Zusatz vom dreifachen Volumen Weingeist ausscheiden, auch eine weisse Trübung der mit Bariumchlorid versetzten Lösung von ausscheidendem Bariumsulfat veranlassen; auf Kupfer- und Zinksalze: Die mit etwas Salpetersäure vermischte und erhitzte Lösung giebt mit überschüssigem Ammoniak braunes Eisenhydroxyd; die davon abzufiltrirende Lösung wird bei Anwesenheit von



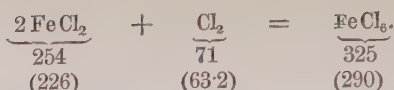
Kupfer blau erscheinen, mit Salzsäure übersättigt beim Hindurchleiten von Wasserstoffsulfidgas schwarzes Kupfersulfid ausscheiden und von diesem abfiltrirt mit Ammoniak wieder neutralisirt bei Gegenwart von Zink auf Zusatz von Ammoniumhydrosulfid weisses Zinksulfid ausscheiden.

Eisenchlorid (Ferrichlorid),  $\text{FeCl}_6$ . Findet sich zuweilen in Kratern von Vulkanen. Bildet sich beim Erhitzen von Eisen oder Eisenchlorür in überschüssigem Chlor, beim Erhitzen von Spatheisenstein im Chlorgasstrom, wobei Eisenoxyd hinterbleibt ( $6 \text{FeCO}_3 + 3 \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_6 + 6 \text{CO}_2 + 2 \text{FeO}_3$ ) (Wöhler); es entsteht bei der Zersetzung des Eisenchlorürs unter dem Einfluss der Luft (S. 660), beim Ueberleiten von trockenem Wasserstoffchloridgas über erhitztes amorphes Eisenoxyd ( $\text{FeO}_3 + 6 \text{HCl} = \text{FeCl}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ) (Troost und Deville). In einer mit trockner tubulirter Vorlage versehenen Glasröhre wird Eisendraht bis nahe zum Glühen erhitzt, während dessen trocknes Chlorgas hindurch geleitet; lebhaft verbrennt das Eisen unter Erglühen, das entstehende Chlorid wird mit dem nachströmenden Chlorgas in die Vorlage geführt und muss nach Beendigung der Operation sogleich in trockne Gläser gebracht werden, da es gleich feucht wird.

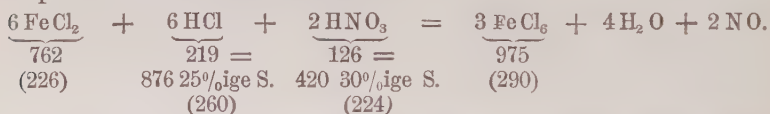
Das Eisenchlorid bildet metallglänzende, dunkelgrünlich schillernde Blättchen, die oft hexagonal sind, im durchfallenden Licht granatroth, im reflectirten cantharidengrün erscheinen; es ist sehr hygroskopisch, sublimirt beim Erhitzen unter Luftabschluss unzersetzt, wird beim Erhitzen im Sauerstoff unter Chlorentwicklung, im Wasserdampf unter Wasserstoffchloridgasentwicklung zu Oxyd, beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrom unter Wasserstoffchloridgasentwicklung zu Eisenchlorür. Es absorbirt leicht Ammoniakgas, bildet damit ohne sein Aussehen zu ändern Eisenchlorid-Ammoniak,  $\text{FeCl}_6, 2 \text{NH}_3$ , das an der Luft zerfließt, sich in Wasser unzersetzt löst (H. Rose). Eisenchlorid ist in Wasser, Weingeist, auch in Aether löslich.

In der Pharm. germ. ist aufgenommen:

a) Krystallisirtes Eisenchlorid, *Ferrum sesquichloratum* (*Ferrum muriaticum oxydatum*),  $\text{FeCl}_6, 12 \text{H}_2\text{O}$ . Eine aus 110 Th. Eisen und 520 Th. Salzsäure bereitete Eisenchlorürlösung (S. 660) wird mit etwa 2 Liter Wasser verdünnt und unter Erwärmen im Wasserbade mit Chlorgas so lange behandelt, bis sie vollständig in Chloridlösung umgewandelt ist, eine herausgenommene Probe der mit Salzsäure anzusäuernden Lösung auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung bleibend roth erscheint, diese also durch Eisenchlorür nicht mehr reducirt wird ( $10 \text{FeCl}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} = 5 \text{FeCl}_6 + 2 \text{MnCl}_2 + 2 \text{KCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ). Der erste Process verläuft nach der Gleichung:



Die erwähnte Darstellung ist umständlich, ohne die Chlorürlösung zu erwärmen währt es sehr lange bis alles Chlorür durch Chlor in Chlorid umgewandelt ist; rascher geschieht dies, wenn die Chlorürlösung von 100 Th. Eisen, = 226 Th. Eisenchlorür, mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt etwas erwärmt einer Mischung von 260 Th. 25%iger Salzsäure und 124 Th. 30%iger Salpetersäure in kräftigem Strahl zugesetzt wird. Entwickelt sich nicht sofort Stickoxydgas, so erwärmt man das Säuregemisch, bis die Entwicklung losgeht und fügt dann erst die Eisenchlorürlösung in einem Strahl zu. Sobald die letzten Tropfen von der letzteren ausgegossen sind ist die Chlorirung beendet, was wie oben angegeben mit Kaliumpermanganatlösung zu prüfen und zu erkennen ist:



Sollten in der so erhaltenen Eisenchloridlösung noch Spuren von Chlorür sein, so lassen sich diese durch Zusatz von etwas Chlorwasser leicht in Chlorid verwandeln, sollten darin aber Spuren von Salpetersäure sein, so verdampfen sie bei dem nun folgenden Eindampfen der Lösung bis zur Syrupscosistenz, etwa bis zu 1.67 spec. Gew. Nach dem Erkalten der soweit eingedampften Lösung, oft erst nach längerem Stehen, scheiden sich daraus harte, eigelbe, drusige, oft halbkugelige, warzenförmige Krystallmassen aus, welche das gewünschte Eisenchlorid sind; sie müssen nach dem Sammeln auf einem Trichter erst auf einem porösen Stein, dann noch neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke getrocknet und darauf gleich in ein gut zu verschliessendes Glas gebracht werden.

Dieselben Krystalle bilden sich beim Stehen von zerflossenem Eisenchlorid an der Luft unter Wasseraufnahme, sie schmecken herbe, zusammenziehend, werden an der Luft feucht, schmelzen schon bei 35.5° zu einer braunrothen Flüssigkeit, lösen sich klar in Wasser, Weingeist und Aether.

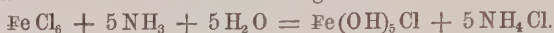
Wird dies krystallisirte Eisenchlorid erwärmt, geschmolzen, etwas abgedampft und dann mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt erkalten gelassen, oder wird das Salz unter einer Glocke neben Schwefelsäure stehen gelassen, so verliert es Wasser und es bilden sich rothe Krystalle eines weniger Wasser enthaltenen Chlorids,  $\text{FeCl}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , welche bei 31° schmelzen, aus

der Luft unter Erwärmung Wasser anziehen und in das erste Chlorid mit 12 Mol. Krystallwasser übergehen. Dies Salz krystallisirt auch gleich zuerst aus einer syrupdicken, mit etwas Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung von 1·5 spec. Gewicht; Zwischenstufen zwischen diesen beiden Chloriden hinsichtlich des Krystallwassers scheinen nicht zu existiren, denn das von Wittstein erhaltene, als er eine Eisenchloridlösung hatte verdampfen lassen bis eine herausgenommene Probe beim Kaltwerden erstarrte, das in einer in kleinen rhombischen Tafeln vereinigten Masse auftrat und der Formel  $\text{FeCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt sein sollte, erklären Goble, Mohr und Fritzsche auch der Formel  $\text{FeCl}_6, 5\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt.

b) Eisenchloridlösung, *Liquor ferri sesquichlorati* (*Liquor ferri muriatici oxydati*), ist eine wässrige Eisenchloridlösung, welche ausser durch Lösen von trockenem oder krystallisirtem Eisenchlorid in Wasser durch Lösen von Eisenhydroxyd in Salzsäure erhalten werden kann, meistens aber aus der Chlorürlösung durch Salzsäure und Salpetersäure wie oben angegeben dargestellt wird. Die von 100 Th. gelöstem Eisen erhaltene Eisenchlorürlösung, = 226 Th. Eisenchlorür, mit Salzsäure und Salpetersäure versetzt und etwas abgedampft damit jede Spur von Salpetersäure daraus wieder entweicht, soll mit Wasser zu 666 Th. verdünnt werden. Rothbraune, in Siedhitze rothe, klare, in dickeren Schichten undurchsichtig erscheinende Flüssigkeit, welche herbe schmeckt, gewöhnlich schwach sauer reagirt, 1·48 bis 1·484 spec. Gew. besitzt, dann 15 Proc. Eisen, = 43·52 Proc. wasserfreies Eisenchlorid enthält. Nach Franz hat eine Lösung von 40 Proc. Eisenchlorid bei  $17^\circ = 1·3622$ , von 50 Proc. =  $1·4867$  spec. Gew. Die Lösung lässt sich mit Weingeist mischen, beim Schütteln mit Aether entzieht dieser der Lösung Chlorid. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelb, endlich farblos, dann aber doch beim Erhitzen wieder bleibend gelb.

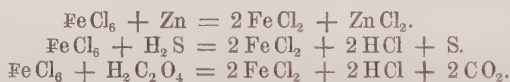
Bei längerem Erhitzen zersetzt sich Eisenchloridlösung und zwar um so leichter, je verdünnter sie ist, es entsteht Salzsäure und je nach ihrer Concentration unlösliches Oxychlorid oder lösliches Hydroxyd. Dagegen entstehen in Wasser lösliche Eisenoxychloride beim Digeriren von frisch gefälltem Eisenhydroxyd mit Eisenchloridlösung; solche Lösung wird in der Medicin öfter als basische Eisenchloridlösung gebraucht; sie zeigt grosse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften mit dialysirtem Eisenhydroxyd (s. S. 687). Die dunkelrothe Lösung kann erhitzt und mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sie Eisenhydroxyd ausscheidet, aber Säuren und Salze fällen es daraus, oder andere Oxychloride, die wieder in Wasser löslich sind. In Wasser lösliche Oxychloride entstehen auch bei unvollständiger Fällung der Chloridlösung mit Ammoniak, Alkalihydroxyden und Alkalicarbo-

naten, der anfangs entstehende Niederschlag ist Eisenhydroxyd, er löst sich beim Schütteln auf und die tiefrothe Lösung enthält ein Oxychlorid. Doch dürfen nicht mehr als 5 Mol. Ammoniak u. s. w. auf 1 Mol. Eisenchlorid kommen, sonst verhindern die entstehenden Ammonium- resp. Alkalisalze die Auflösung weiterer Mengen Hydroxyd; dann ist aber auch ein ganz bestimmtes Oxychlorid,  $\text{Fe}(\text{OH})_5\text{Cl}$ , gelöst, das aus der Lösung auf Zusatz von Salzsäure fällt und entstanden ist nach der Gleichung



Eine weingeistige Eisenchloridlösung, *Tinctura ferri sesquichlorati* (*Tinctura martis*), wird nach der schwedischen Pharmacopoe durch Lösen von krystallisirtem Eisenchlorid in Weingeist (1 : 9) gewonnen. Um eine klar bleibende Lösung zu erhalten löst man das Eisenchlorid in wenig Wasser unter mässiger Erwärmung und fügt der Lösung die nöthige Menge von starkem Weingeist zu, der vorher auf 30° erwärmt und mit einigen Tropfen Salzsäure gemischt war.

Während Eisenchlorid weder für sich noch in Lösung durch directes Sonnenlicht zersetzt wird (Eder), daher auch nicht vor Licht geschützt aufzubewahren ist, findet seine Reduction zu Chlorür statt und wird durch Sonnenlicht und Wärme befördert, wenn gewisse unorganische oder organische Stoffe gleichzeitig damit in Berührung sind, die entweder Chlor aufnehmen oder durch Chlor direct zersetzt resp. oxydirt werden; in ersterer Weise wirken z. B. Eisen, Zink, nascirender Wasserstoff, in letzterer Wasserstoffsulid, Schwefeldioxyd und viele organische Stoffe wie Oxalsäure, Indigolösung, Weinsäure, selbst schon Papier:



Eisenchlorid verbindet sich mit gewissen Chloriden, namentlich bildet es mit Alkalichloriden Doppelchloride, z. B. mit Kaliumchlorid ein in gelbrothen, monoklinen Krystallen auftretendes Kaliumferrichlorid,  $\text{FeK}_4\text{Cl}_{10}$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ , dem wenig Wasser fast nur Eisenchlorid entzieht, mit Ammoniumchlorid ein in granatrothen Krystallen auftretendes Ammoniumferrichlorid (S. 170).

Zu erkennen ist Eisenchlorid in seinen Lösungen an den Reactionen, welche es wie alle Eisenoxydsalzlösungen (S. 650) und Chloride (I. 230) giebt; zu prüfen ist es auf Eisenchlorür: Wässrige Eisenchloridlösung (1 : 100) darf auf Zusatz von Kaliumferricyanid kein Turnbull's Blau ausscheiden, auch hinzugegetröpfelte verdünnte Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben, was freilich niedrigere Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, wie Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure auch würden; auf Sulfate: Die Lösung darf durch Bariumchlorid nicht getrübt werden; auf Oxychloride: Beim Mischen einer concentrirten Eisenchloridlösung mit dem vierfachen Volumen Weingeist dürfen sich auch nach einiger Zeit Eisenhydroxyd oder Eisenoxychlorid nicht ausscheiden; auf freie Salzsäure, die selten ganz fehlt: Sie verräth sich dadurch, dass die Chloridlösung nach dem Verdünnen mit 2 bis 3 Th. Wasser schon bei ein-



maligem Aufsieden salzsäurehaltigen, daher sauer reagirenden Wasserdampf entwickelt, ferner dass sie frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd auflöst, was säurefreie Lösung nicht vermag; auf Salpetersäure, die man nicht durch directen Zusatz von Indigolösung in der Chloridlösung nachweisen kann (s. S. 666). Aus der verdünnten Chloridlösung wird durch überschüssiges Ammoniak das Eisen als Hydroxyd gefällt; das Filtrat würde bei Gegenwart von Salpetersäure Ammoniumnitrat enthalten, daher mit Schwefelsäure angesäuert und mit Indigolösung blau gefärbt beim Erwärmen entfärbt werden; auf Kupfer- und Zinksalze: Die direct mit überschüssigem Ammoniak versetzte filtrirte Lösung ist wie bei Eisenchlorür angegeben auf Kupfer und Zink zu prüfen.

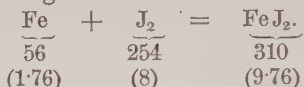
Anwendung findet Eisenchlorid, namentlich seine Lösung, als innerliches Medicament, ferner als äusserliches, blutstillendes Mittel, seit 1853 ist säurefreie Chloridlösung durch Pravatz empfohlen und viel in Gebrauch wegen der ihr zukommenden Fähigkeit Eiweiss und Blutfibrin zu coaguliren. Es findet ausserdem Anwendung zur Darstellung von Tinctura ferri chlorati aetherea, Eisensalmiak (S. 170), zur Darstellung sehr vieler anderer pharmaceutischer Eisenpräparate.

Mit Jod ist eine dem Eisenchlorür entsprechend zusammengesetzte Verbindung des Eisens bekannt, ein Eisenjodür; eine jodreichere Verbindung ist nicht dargestellt, sie entsteht jedoch beim Einwirken von überschüssigem Jod auf glühendes Eisen, verwandelt sich aber gleich unter plötzlicher Entwicklung von Joddampf in Jodür, sobald die Temperatur etwas unter Glühhitze sinkt (Wanklyn und Carius).

Eisenjodür (Ferrojodid),  $\text{FeJ}_2$ , entsteht unter Wärmeentwicklung beim Zusammenreiben von Eisenpulver und Jod, beim Berühren von Eisen und Jod unter Wasser, beim Einwirken von Jod auf glühendes Eisen ( $\text{Fe} + \text{J}_2 = \text{FeJ}_2$ ), beim Lösen von Eisen in Jodwasserstoffsäure ( $\text{Fe} + 2\text{HJ} = \text{FeJ}_2 + \text{H}_2$ ). Man erhitzt Eisenfeile in einen gut bedeckten Porcellantiegel, trägt anfangs wenig Jod dazu, um durch dessen Verdampfen die sonst oxydirend wirkende Luft vom Eisen fern zu halten, setzt dann, wenn das Eisen glühet, grössere Mengen Jod zu, erhitzt die bald schmelzende Masse noch so lange, bis sich nur noch wenig Joddämpfe zeigen und lässt dann erkalten. Sobald die Schmelze nur etwas unter Glühhitze erkaltet ist entwickelt sie plötzlich Joddämpfe (s. oben) und im Tiegel bleibt flüssiges, bald erkaltendes Eisenjodür. Graue, blättrig krystallinische, bei  $177^\circ$  schmelzende Masse (Wanklyn und Carius). Das Jodür ist in Wasser leicht löslich, solche Lösung nennt die Pharm. germ.:

Ferrum jodatum. Zu ihrer Gewinnung werden in einer Glasflasche 3 Th. Eisenpulver mit 18 Th. Wasser übergossen, dazu 8 Th. Jod gesetzt und das Ganze mässig erwärmt, bis die

anfangs braune Lösung grünlich geworden ist. Sie enthält nur Eisenjodür, wird vom ungelöst gebliebenen Eisen abfiltrirt und zu Mixturen direct, zu Pillenmassen nach vorherigem Abdampfen bei mässiger Wärme gesetzt; von 8 Th. Jod sind 9·76 Th. Eisenjodür entstanden und gelöst:



Eisenjodür wird wie seine Lösung durch Licht nicht verändert, an der Luft aber durch die Einwirkung des Sauerstoffs zersetzt, es scheidet sich Oxyjodid aus, Jod oder Jodid werden mit brauner Farbe gelöst; wird die Lösung aber mit einem hineingesteckten Eisendraht hingestellt oder abgedampft, so wird das frei werdende Jod gleich wieder durch das Eisen in Jodür übergeführt, sie bleibt klar, grün und scheidet bei genügender Concentration beim Erkalten krystallisirtes Eisenjodür aus,  $\text{FeCl}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ .

Die Zersetzung des Eisenjodürs beim Aufbewahren und Abdampfen seiner Lösung wird auch durch Zusatz von Zucker beschränkt, der das Jodür einhüllt, so dass die Luft nicht dazu kommen kann. Solche mit Zucker haltbar gemachte Präparate hat die Pharm. germ. aufgenommen:

a) Zuckerhaltiges Eisenjodür, *Ferrum jodatum saccharatum*. Die wie oben angegeben aus 3 Th. Eisen und 8 Th. Jod, aber mit 10 Th. Wasser dargestellte Eisenjodürlösung wird filtrirt, sogleich mit 40 Th. Milhzuckerpulver in einer Porcellanschale im Wasserbade unter Umrühren zur Trockne verdampft und der Rückstand gepulvert. Es ist ein gelbes Pulver, das in 7 Th. Wasser löslich sein soll, 3·5 Proc. Eisen, = 19·6 Proc. wasserfreies Eisenjodür enthält, in kleinen Gläsern aufbewahrt werden muss.

b) *Syrupus ferri jodati*. Eine aus 2 Th. Eisenpulver, 4 Th. Jod und 30 Th. Wasser wie oben angegeben bereitete Eisenjodürlösung wird filtrirt mit 60 Th. Rohrzuckerpulver in einer Porcellanschale gemischt, gelinde erwärmt und die entstehende Lösung auf 100 Th. verdampft. Ein beinahe farbloser Syrup, der 0·88 Proc. Eisen, = 4·9 Proc. Eisenjodür enthält; um seine Zersetzung an der Luft zu verhindern, wobei er gelblich wird, soll er in kleinen Gläsern zusammen mit einem Stückchen Eisendraht aufbewahrt werden.

Sehr leicht löst Eisenjodürlösung Jod auf und färbt sich damit braunroth. Aus einer Lösung von 3 Mol. Jodür und 1 Mol. Jod fällt Alkalicarbonat Eisenhydroxyduloxyd, während Alkali-jodid gelöst wird (s. Kalium jodatum, S. 18); andererseits

kann leicht alles Jod aus der Jodürlösung durch Wasserstoff-superoxyd frei gemacht werden, während sich Eisenhydroxyd ausscheidet ( $2\text{FeJ}_2 + 3(\text{O}_2\text{H}_2) = 2\text{J}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_6$ ) (Weltzien).

Zu erkennen ist das Eisen im Eisenjodür und in eisenjodürhaltigen Präparaten wie in Eisenoxydulsalzen (S. 649); beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im Reagensröhrchen wird ihr Jod in violetten Dämpfen entweichen; ihre Lösung färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser und Stärkmehlelester von Jodstärkmehl blau; sie färbt nach Zusatz von Chlorwasser einige damit geschüttelte Tropfen Chloroform violettroth.

Mit Brom verbindet sich Eisen in zwei Verhältnissen, die dem Chlor und Chlorid in der Zusammensetzung gleichenden Verbindungen werden in der Pharmacie nicht gebraucht. — Eisenbromür (Ferrobromid),  $\text{FeBr}_2$ , entsteht beim Ueberleiten von mässigen Mengen Bromdampf über schwach rothglühendes Eisen, es verbrennt letzteres zu gelbem Eisenbromür von krystallinischem Bruch (Liebig); die Lösung von überschüssigem Eisen in Brom und Wasser hinterlässt es beim Verdampfen ( $\text{Fe} + \text{Br}_2 = \text{FeBr}_2$ ) (Berthelot), auch entsteht es beim Lösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure ( $\text{Fe} + 2\text{HBr} = \text{FeBr}_2 + \text{H}_2$ ). Das beim Erkalten einer heissen wässrigen Lösung bei genügender Concentration in blassgrünen rhombischen Tafeln auskrystallisirende Bromür ist der Formel  $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt (Löwig). Ueber seine Bildung bei der Bromfabrikation s. Bd. I. 257. In Frankreich wird Eisenbromür als Medicament verwendet, eine Lösung desselben bei alldem Elntragen von 21 Th. Brom in ein Gemisch von 10 Th. Eisenpulver und 80 Th. Wasser. Schütteln der Mischung bis zum Verschwinden des Broms und Filtriren erhalten. Wird die 33 Proc. Bromür enthaltende Lösung bei geringem Eisenzusatz zur Trockne verdampft, so lässt sich das zurückbleibende Bromür auch in Pillenmassen verarbeiten. Zur Herstellung von Syrupus ferri bromati werden 12 Th. der Lösung mit 620 Th. Syrupus gummi arabici gemischt, das Gemisch mit etwas Aqua naphae aromatisirt (Ferrand). — Eisenbromid (Ferribromid),  $\text{FeBr}_3$ , entsteht beim Ueberleiten von viel Bromdampf über glühendes Eisen, bildet sich auch beim Lösen von Eisenhydroxyd in Bromwasserstoffsäure ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{HBr} = \text{FeBr}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), bleibt beim Verdampfen der Lösung braunroth zurück. Es ist sehr hygroskopisch, schmilzt beim Erhitzen bei Luftabschluss, ein Theil sublimirt unzersezt, ein anderer zerfällt in Bromür und Brom. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, beim Verdampfen der gelbbraunen wässrigen Lösung entweicht Wasserstoffbromid, es hinterbleibt ein Gemenge von Bromid und Oxybromid (Löwig).

Eisen und Cyan. Den beiden Chlorverbindungen des Eisens entsprechende Cyanverbindungen sind isolirt nicht bekannt. Allerdings entsteht beim Mischen von Eisenoxydulsulfatlösung und einer berechneten Menge von Kaliumcyanidlösung ein hellrother Niederschlag, er ist aber ein Kaliumcyanid und Kaliumferrocyanür enthaltendes Eisencyanür, ein Eisencyanid wird in ähnlicher Weise aus Eisenoxydsulfatlösung nicht erhalten. Dagegen soll sich beim Lösen von Eisenhydroxyduloxyd in Blausäure ein Eisencyanürcyanid,  $\text{FeFeCy}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bilden (Froesenius). Es existiren ferner zwei im freien Zustande allerdings nicht bekannte Radikale, welche aus Eisen und Cyan

bestehen. Schon Gay-Lussac sprach 1823 die Ansicht aus, dass das gelbe Blutlaugensalz, welches Macquer beim Kochen des Berlinerblaus mit Kalilauge unter Abscheidung von Eisenkalk erhalten hatte, nicht als eine Verbindung von Eisencyanür und Kaliumcyanid, als Doppelcyanid aufzufassen sei, wie Berzelius 1819 gemeint hatte, sondern dass in ihm ein aus Eisen und Cyan bestehendes Radikal „Cyanoferre“ mit Kalium verbunden vorkomme. Liebig trat dieser Ansicht bei, er dehnte diese Betrachtung auf alle eisenhaltigen Cyanverbindungen aus, nahm in den dem gelben Blutlaugensalz entsprechenden Salzen das Radikal Ferrocyan, in den dem rothen Blutlaugensalz entsprechenden das Radikal Ferricyan an, nannte erstere Ferrocyansalze oder Ferrocyanide, letztere Ferricyansalze oder Ferricyanide. Er betrachtete diese Salze wie Haloidsalze, in denen die Radikale Ferrocyan resp. Ferricyan die Stelle der Halogene einnahmen, eine Ansicht, welche durch die Darstellung von Wasserstoffverbindungen der Radikale, den Wasserstoffsäuren der Halogene entsprechend, gestützt wurde.

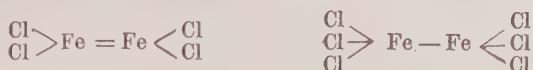
Das Ferrocyan,  $\text{FeCy}_6$ , ist als vierwerthiges Radikal in den Ferrocyaniden oder Ferrocyanüren,  $\text{M}_4(\text{FeCy}_6)$ , enthalten, welche, obgleich sie die Bestandtheile von 1 Mol. Eisencyanür und 4 Mol. Metalleyanid enthalten,  $\text{FeCy}_2$ , 4  $\text{MCy}$ , wegen ihres chemischen Verhaltens (s. S. 33) nicht als Doppelcyanide angesehen werden können. Die Ferrocyanide oder Ferrocyanüre der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sind in Wasser löslich, krystallisiren meist schön, sind im wasserhaltigen Zustande gelb, im wasserfreien farblos, die übrigen in Wasser unlöslichen, oft eigenthümlich gefärbten Ferrocyanide geben beim Erwärmen mit Alkalilösungen lösliche Alkaliferrocyanide und das Oxyd des Metalls, welches mit dem Ferrocyan verbunden war. Beim Erhitzen zersetzen sie sich wohl erst in Eisencyanür und Metalleyanid, ersteres zerlegt sich gleich weiter in Stickstoff und kohlehaltiges Eisen, letzteres bleibt entweder unzersetzt ( $\text{KCy}$ ), oder zerfällt in Cyan und Metall ( $\text{AgCy}$ ), oder in Stickstoff, Kohlenstoff und Metall ( $\text{PbCy}_2$ ), wasserhaltige Ferrocyanide geben auch Ammoniak und Wasserstoffcyanid. Mit verdünnten Säuren entwickeln namentlich die löslichen Ferrocyanide beim Sieden Blausäure, bei gewöhnlicher Temperatur geben sie Ferrocyanwasserstoffsäure, oder werden nicht zersetzt.

Das Ferricyan,  $\text{FeCy}_{12}$ , ist als sechswerthiges Radikal in den Ferricyaniden,  $\text{M}_6(\text{FeCy}_{12})$ , enthalten, welche, obgleich sie die Bestandtheile von 1 Mol. Eisencyanid und 6 Mol. Metall-

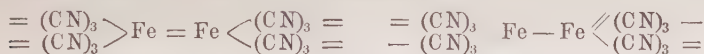


cyanid enthalten,  $\text{FeCy}_6$ , 6  $\text{MCy}$ , nicht als Doppelcyanide aufgefasst werden können aus denselben Gründen, weshalb es die Ferrocyanide nicht können. Die Ferricyanide verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit und Unlöslichkeit in Wasser, ebenso auf Krystallisationsfähigkeit wie Ferrocyanide, nur sind die Krystalle meist rubinroth, die in Wasser unlöslichen werden wie die Ferrocyanide durch Alkalilösungen zersetzt, aber es geht nicht reines Alkaliferricyanid, sondern auch Alkaliferrocyanid, zuweilen nur letzteres allein in Lösung. Beim Erhitzen verhalten sie sich auch wie Ferrocyanide, Säuren bilden daraus Ferricyanwasserstoffsäure, beim Sieden Blausäure.

Die Constitution der Radikale Ferrocyan und Ferricyan lässt sich auf die des Eisenchlorürs und Eisenchlorids beziehen; im Chlorür binden die vierwerthigen Eisenatome je zwei, im Chlorid je drei Chloratome:



Im Ferrocyan sind die Chloratome des Chlorürs durch je ein dreiwerthiges Radikal Tricyan (Graham's Prussian) ersetzt, so dass es also als Doppelradikal acht-, als einfaches Radikal vierwerthig ist, im Ferricyan sind von den Chloratomen des Chlorids abwechselnd je ein und zwei durch ein Radikal Tricyan ersetzt, so dass es sechswerthig ist:



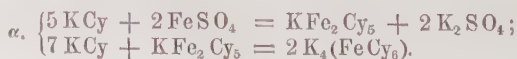
Die folgenden Ferro- und Ferricyanide werden theils in der Pharmacie, theils zur Darstellung von Präparaten und Reagentien gebraucht; Ausgangsmaterial für die Darstellung sämtlicher Ferro- und Ferricyanide ist fast immer das auch in der Pharm. germ. aufgenommene

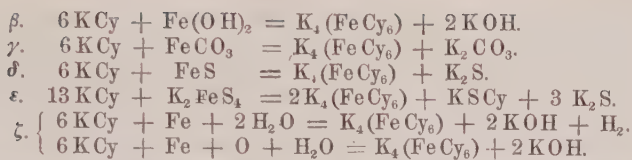
Kaliumferrocyanür, Kalium ferrocyanatum (Gelbes Blutlaugensalz, Blausaures Kali, Ferrocyankalium, Kali Borussicum, Kali zooticum, Ferro-Kalium cyanatum),  $\text{K}_4(\text{FeCy}_6)$ , krystallisirt  $\text{K}_4(\text{FeCy}_6)$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$ . Ist das Kaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Die Entdeckung dieses Salzes steht im Zusammenhange mit der des Berlinerblaus (s. unten). Letzteres wurde zu Anfange des vorigen Jahrhunderts von einem Farbenfabrikanten Diesbach in Berlin zufällig erhalten, als er zur Gewinnung von Lackfarbe einen mit Alaun und etwas Eisenvitriol versetzten Cochenilleauszug mit Potasche mischte, über welche der Alchemist Dippel ein beim Erhitzen von eingetrocknetem Blut gewonnenes Oel, Dippel's Thieröl, rectificirt hatte. Die Entstehung eines blauen Niederschlags statt eines rothen

blieb unerklärt, die Bildung von Kaliumcyanid beim Glühen von Potasche mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen, wie sie auch Thieröl enthält, war noch nicht bekannt. Aber man erkannte bald, dass Potasche aus Eisenvitriollösung statt eines rothen einen blauen Niederschlag erzeuge, wenn sie vorher mit eingetrocknetem Blut, Fleisch, überhaupt mit thierischen Stoffen zusammen geglüht war. Ihre Lösung nannte man Blutlauge, den blauen Niederschlag Berlinerblau. Als Macquer 1752 bei der Untersuchung des letzteren es mit Kalilauge kochte, die Lösung vom entstandenen Eisenkalk (Oxyd) abfiltrirte und nach dem Verdampfen krystallisiren liess, erhielt er ein Salz, das er als phlogistisirtes Alkali ansah, denn er meinte, dass bei seiner Bildung der phlogistonartige Farbstoff des Berlinerblaus auf das Kali übertragen werde. Später wurde dies Salz Blutlaugensalz genannt. Es wurde viel untersucht, man erkannte, dass es mit Eisensalzen Berlinerblau gebe, Berthollet wies darin 1787 Eisen als wesentlichen Bestandtheil nach; nun kam man langsam darauf, das Salz nicht mehr aus dem Berlinerblau, sondern direct durch Verdampfen einer eisenhaltigen Blutlauge bis zur Krystallisation zu gewinnen, aus dem Blutlaugensalz dann Berlinerblau zu bereiten. Doch erst seit 1827 ist Blutlaugensalz Handelswaare; bis dahin hatte man bei seiner Fabrikation nur die des Berlinerblaus im Auge, seitdem aber nahm die Blutlaugensalzfabrikation grösseren Aufschwung wie die des Berlinerblaus, denn man lernte es zur Darstellung wichtiger Stoffe verwenden.

Die Untersuchungen des Blutlaugensalzes haben zur Entdeckung vieler chemischer Verbindungen geführt: zur Kenntniss seiner Constitution und der bei seiner Fabrikation stattfindenden chemischen Processe hat hauptsächlich Liebig beigetragen, um seine technische Darstellung haben sich Brunquell, Hofmann u. A. Verdienste erworben.

Blutlaugensalz bildet sich beim Erhitzen von Berlinerblau mit Kalilauge, löst sich dabei unter Zurücklassung von Eisenhydroxyd  $(\text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)_3 + 12\text{KOH} = 3\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 2\text{Fe(OH)}_3)$ ; es entsteht, wenn Kaliumcyanid zu Eisenoxydulsalzlösung im Ueberschuss gesetzt wird, so dass der zuerst auscheidende hellbraune Niederschlag sich wieder löst ( $\alpha$ ); ferner wenn erwärmte Kaliumcyanidlösung mit mehreren Eisenverbindungen, z. B. mit Eisenhydroxydul ( $\beta$ ), Eisenoxydularcarbonat ( $\gamma$ ), Eisensulfür ( $\delta$ ), Kaliumeisensulfid ( $\epsilon$ ), auch mit Eisen mit oder ohne Luftzutritt ( $\zeta$ ) zusammenkommt:





Für die Gewinnung des Salzes im Grossen wird das zunächst nothwendige Kaliumcyanid durch Zusammenschmelzen von stickstoffhaltigen organischen Stoffen bei Luftabschluss mit Kaliumcarbonat gebildet, dabei gleich etwas Eisen zugesetzt, damit nach beendeter Schmelzung Wasser der Schmelze gleich Blutlaugensalz entziehen kann, das erst bei der Einwirkung der Kaliumcyanidlösung auf das Eisen ( $\zeta$ ), namentlich auf die aus dem Eisen bei einem Schwefelgehalt des Materials entstandenen Eisensulfür und Kaliumeisensulfid ( $\delta$  und  $\varepsilon$ ), gebildet wird. Dass die Schmelze kein Blutlaugensalz, vielmehr nur Kaliumcyanid enthält, dass sich ersteres erst beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser bildet, ist zuerst von Liebig behauptet, später von R. Hoffmann bestätigt. Das geht schon daraus hervor, dass Blutlaugensalz nicht in Temperaturen entstehen kann, in denen es zersetzt wird, dass aus frischen Schmelzen mit schwachem Weingeist das Kaliumcyanid vollständig auszuziehen ist, dass ferner mit Weingeist verdünnte Essigsäure das Kaliumcyanid der Schmelze so vollständig unter Blausäureentwicklung zersetzt, dass der Rückstand mit Wasser kein Blutlaugensalz mehr erzeugt, Blutlaugensalz aber durch weingeistige Essigsäurelösung nicht zersetzt wird.

Die zur Blutlaugensalzfabrikation angewandten stickstoffhaltigen organischen Stoffe sind thierische Abfälle, wie Fleisch von gefallenen Thieren, Horn, Klauen, Hufe, Haare, Häute, auch bereits anderweitig gebrauchte, wie Leder, wollene Lumpen, Wollabfälle. Sie werden vollkommen trocken oder vorher verkohlt angewendet. Die bei letzterem Process auftretenden Ammoniak und Ammoniumcarbonat werden gesammelt und anderweitig verwerthet. Die zur Schmelze nöthige Potasche muss beste Handelswaare sein, das dazu zu setzende Eisen kommt als Feil-, Bohr- und Drehspäne zur Anwendung. Die Verhältnisse, in denen die Stoffe zusammengeschmolzen werden, sind nach dem Stickstoffgehalt des Materials verschieden, durchschnittlich kommen auf gleiche Theile trockene thierische Stoffe und Potasche etwa 6 bis 10 Proc. der letzteren Eisen, oder auf 65 Th. stickstoffhaltige Kohle 75 Th. Potasche und 2 bis 3 Th. Eisen. Zum Schmelzen werden eiserne Gefässe benutzt, die den Luftzutritt zu dem darin schmelzenden Kaliumcyanid, damit seine Oxydation möglichst erschweren. Früher nahm man dazu Kessel, oder ovale, schräg im Ofen liegende und mit kleiner Oeffnung versehene Birnen oder Muffeln, deren Boden direct geheizt wurde aber bald durchbrannte. Jetzt nimmt man meistens flache Schalen, die in einem Flammofen eingemauert sind. Sie sind sehr passend, da die in ihnen schmelzende Masse nur mit sauerstofffreien, reducirend wirkenden Feuergasen in Berührung kommt, denn der durch eine Brücke vom Schmelzraum getrennte Feuerraum ist möglichst eng und tief, so dass die zutretende Luft durch eine hohe Schicht glühenden Brennmaterials gehen muss und dabei ihres Sauerstoffs beraubt wird. Die Flamme geht unmittelbar über die Schale fort.

Man schmilzt darin erst Potasche, steigert die Temperatur bis nahe zur Weissgluth und trägt dann schaufelweis Eisen und thierische Stoffe dazu, wobei sich viele Gase oft explosionsartig entwickeln; dabei krückt man die schmelzende Masse zuweilen um, beschränkt aber den Luftzutritt möglichst. Ist Alles eingetragen, die Masse vollständig geschmolzen, so ist der Process beendet. Man nimmt die Schmelze mit eisernen Löffeln heraus, lässt sie in eisernen Kästen erkalten und beschickt die Schalen des Ofens von Neuem.

Der in den thierischen Substanzen enthaltene Schwefel, auch der des Kaliumsulfats, welches in roher Potasche vorkommt und durch Kohle in Kaliumsulfid reducirt wird, bildet in dieser Schmelze mit dem Eisen Eisensulfür und Kaliumeisensulfid. Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser setzen sie sich mit Kaliumcyanid um (S. 673  $\delta$  und  $\epsilon$ ), es entstehen Blutlaugensalz, Kaliumsulfid und Kaliumsulfocyanat, von denen letzteres für die Blutlaugensalzfabrikation verloren geht, ersteres nach dem Concentriren des Auszuges auskrystallisirt. Da ausserdem der Schwefel der Materialien die eisernen Gefässe sehr angreift, so nimmt man möglichst sulfatfreie Potasche; dann kann aber aus dem Schwefel der organischen Stoffe nur wenig Kaliumsulfocyanat, auch wenig Eisensulfür und Kaliumeisensulfid entstehen und beim Auslaugen der Schmelze nicht viel Blutlaugensalz gelöst werden. Deshalb setzt man dafür der Schmelze vor der Behandlung mit Wasser frisch gefälltes Eisenoxydulcarbonat zu, das man durch Einwirken von Kreide auf Eisenchlorürlösung gewinnt: es bildet mit dem Kaliumcyanid der Lösung Blutlaugensalz ( $\gamma$ ), entschwefelt zugleich die Lauge unter Fällung von Eisensulfür, so dass sie leichter reines Blutlaugensalz geben kann.

Die grau-dunkelgrüne, sehr harte und spröde fertige Schmelze ist sehr hygroskopisch, sie wird in faustgrosse Stücke zerschlagen in eisernen Gefässen mit Wasser von 60 bis 80° übergossen, die warm gesättigte, durch Absetzen geklärte, von dem aus Kohle, Eisen und dessen Schwefelverbindungen bestehenden Rückstand, der Schwärze, getrennte Lösung wird zum Erkalten hingestellt. Das hierbei auskrystallisirende Blutlaugensalz heisst Rohsalz: es wird durch einmaliges Umkrystallisiren und langsames Erkalten der Lösung um hineingehängte Bindfäden traubenförmig krystallisirt erhalten. Die Mutterlauge vom Rohsalz giebt beim Verdampfen weniger reines, schmutziges, unansehnlich krystallisirtes Schmiersalz; die von diesem abgeessene Mutterlauge aber enthält unverändert gebliebene Potasche und liefert beim Abdampfen zur Trockne das Blaukali, das zu neuer Darstellung von Blutlaugensalz verwendet wird. Auch Schmiersalz wird durch öfteres Umkrystallisiren in reines Blutlaugensalz verwandelt.

Man hat versucht für die Blutlaugensalzfabrikation das Kaliumcyanid statt mittelst stickstoffhaltiger thierischer Stoffe mittelst Ammoniaks oder Stickstoffs der Luft darzustellen. Laming leitete aus Gaswasser gewonnenes Ammoniak durch eine Reihe verschlossener, mit einander verbundener Kessel, in denen mit Potaschelösung getränkte Kohle zum Glühen erhitzt wurde; Possoz und Boisière, später Deiss liessen atmosphärische Luft, deren Sauerstoff beim Hindurchgehen durch glühende Kohlen in Kohlenoxyd umgewandelt war, über ein weissglühendes Gemenge von Potasche und Kohle streichen; die Producte wurden mit Wasser ausgelaugt, die Auszüge enthielten Kaliumcyanid. Doch keine dieser Methoden hat technische Bedeutung erlangt. Dagegen wird jetzt etwas Blutlaugensalz als Nebenproduct bei der Darstellung von Potasche aus Kaliumchlorid und Kaliumsulfat nach Leblanc's Verfahren gewonnen (S. 67).

Blutlaugensalz bildet citronengelbe, durchscheinende, kurze Säulen und Tafeln, die nicht wie bisher angenommen tetragonal sind, sondern nach Wyruboff aus dünnen monoklinen Lamellen bestehen sollen. Es hat 1.83 spec. Gew., ist geruchlos, schmeckt süsslichsalzig, verwittert an der Luft nicht, beginnt aber schon bei 60° sein Krystallwasser abzugeben, wird bei 100° vollständig wasserfrei, ist dann ein weisses Pulver. Letzteres schmilzt bei Rothglühhitze und zersetzt sich bei Luftabschluss



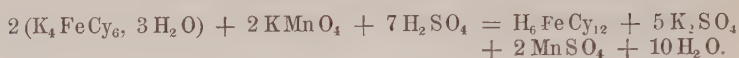
unter Stickstoffentwicklung in Kaliumcyanid und ein Gemenge von Kohle und Eisen (S. 31), bei Luftzutritt erhitzt oxydirt sich ausserdem das Cyanid theilweis zu Kaliumcyanat (I. 753).

Blutlaugensalz ist in 4 Th. kaltem, in 2 Th. siedendem Wasser löslich, in Weingeist unlöslich; die wässrige gelbe Lösung entwickelt im directen Sonnenlicht allmählig Wasserstoffcyanidgas, wird alkalisch, scheidet Eisenoxyd und Berlinerblau ab, beim Kochen der Lösung entweicht auch Ammoniakgas; Chlor oder Brom, überhaupt oxydirend wirkende Substanzen, wie Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Braunstein u. a. verwandeln gelöstes Blutlaugensalz in rothes Kaliumferricyanid (s. unten). Wird eine kalt gesättigte wässrige Blutlaugensalzlösung mit einem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure gemischt, so scheidet sich Wasserstoffferrocyanid (Ferrocyanwasserstoffsäure),  $H_4FeCy_6$  als weisses krystallinisches Pulver aus, das sich in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht löst, aus seiner weingeistigen Lösung durch Aether gefällt wird (Liebig). Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird Blutlaugensalz unter Kohlenoxydgasentwicklung in Eisenoxydul-, Kalium- und Ammoniumsulfat zersetzt (I. 719), beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Blausäureentwicklung in Kaliumsulfat und Ferrocyanisenkalium (I. 741). Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Blutlaugensalz, es treten Cyan, Stickstoff, zuweilen Oxalsäure und Oxamid auf, weniger concentrirte Säure bildet daraus Nitroprussidkalium und andere Stoffe (s. unten).

Zu erkennen ist gelbes Blutlaugensalz ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an der Entwicklung von Blausäure, welche bei seiner Erwärmung mit verdünnten Säuren erfolgt, in seinen Lösungen wird das Eisen aber nicht durch die gewöhnlichen Reagentien für Eisen nachgewiesen, eben weil es als Ferrocyan darin auftritt; sie geben aber mit Lösungen vieler Metallsalze Niederschläge von Metallferrocyanüren, die meistens in verdünnten Säuren unlöslich oder schwerlöslich sind, z. B. scheidet aus ihnen Eisenchlorid Berlinerblau, Kupfersulfat rothbraunes Kupferferrocyanür, Bleiacetat weisses Bleiferrocyanür aus. Erst wenn das Blutlaugensalz durch längeres Erhitzen und Schmelzen zersetzt ist (s. oben) kann dem Rückstande mittelst Salzsäure das Eisen entzogen, in dem filtrirten Auszuge das Eisen wie gewöhnlich nachgewiesen werden. Zu prüfen ist es auf Kaliumsulfat: Dies veranlasst, dass sich das Salz nicht klar in 4 Th. kaltem Wasser löst und seine wässrige Lösung (1:20) durch Bariumchlorid wegen Ausscheidung von Bariumsulfat weiss getrübt wird; auf Kaliumcarbonat: Seine Anwesenheit verräth sich an der alkalischen Reaction der wässrigen Lösung und der Kohlendioxydgasentwicklung beim Uebergiessen des zerriebenen Salzes mit Säuren.

Eine von de Haën angegebene maassanalytische Bestimmung des Kaliumferrocyanürs in Blutlaugensalz beruht darauf, dass eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung desselben beim Zusatz von Kaliumpermanganatlösung in Kaliumferricyanid übergeht und diese Ueberführung in sehr

verdünnten Lösungen durch den Uebergang der gelben Farbe der Lösung in eine entschieden rothgelbe sich scharf erkennen lässt:



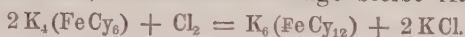
Dazu gehören eine Auflösung von 20 g reinem krystallisirten Kaliumferrocyanür in Wasser zu 1 Liter, 1 cbcm = 0.02 g  $\text{K}_4\text{FeCy}_6, 3\text{H}_2\text{O}$ ; ferner eine sehr verdünnte Kaliumpermanganatlösung. Um den Wirkungswerth der letzteren auf die erstere Lösung festzustellen misst man 10 cbcm Blutlaugensalzlösung (= 0.2 g Salz) ab, verdünnt sie mit 100 bis 200 cbcm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und tröpfelt aus einer Ausgussbürette von der Kaliumpermanganatlösung unter Umschütteln hinzu, bis eine entschieden rothgelbe Färbung der Mischung das Ende der Reaction zu erkennen giebt. — Setzt man der angesäuerten Kaliumferrocyanürlösung eine Spur Eisenchloridlösung zu, so dass sie blaugrün wird, so lässt sich das Ende der Reaction besonders leicht erkennen, weil dann die blaugrüne Farbe verschwindet, sobald alles Kaliumferrocyanür in Kaliumferricyanid übergeführt ist (Gintl).

Um käufliches Blutlaugensalz auf seinen Gehalt an Kaliumferrocyanür zu prüfen löst man 5 g zu 250 cbcm in Wasser, nimmt 10 cbcm der Lösung (= 0.2 g Salz) und prüft in vorhin angegebener Weise. Entsprechen z. B. nach der Vorprüfung 20 cbcm Kaliumpermanganatlösung = 0.2 g Kaliumferrocyanür, und sind bei dieser Prüfung nur 18.5 cbcm gebraucht worden, so enthalten 0.2 g Blutlaugensalz 0.185 g Kaliumferrocyanür, das Blutlaugensalz enthält also 92.5 Proc. Kaliumferrocyanür nach der Gleichung  $0.2 : 0.185 = 100 : 92.5$ .

Anwendung findet Blutlaugensalz wenig in der Pharmacie, mehr in der Technik, hauptsächlich zur Fabrikation von Berlinerblau; doch hat dessen Fabrikation in letzter Zeit nachgelassen, da das Berlinerblau durch andere blaue Farben, wie Ultramarin und Anilinfarben, sehr zurückgedrängt ist. Immerhin findet es aber noch Verwendung zur Darstellung fast aller Cyanverbindungen, es ist ein wichtiges Reagens.

Kaliumferricyanid (Roths Blutlaugensalz, Ferricyanalkalium, Kalium ferricyanatum),  $\text{K}_6(\text{FeCy}_{12})$ , enthält kein Krystallwasser, ist das Kaliumsalz der Ferricyanwasserstoffsäure, wurde von L. Gmelin 1822 entdeckt; es entsteht bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf gelbes Blutlaugensalz, namentlich leicht beim Einwirken von Brom, Chlor, Wasserstoffsuperoxyd u. a. Man leitet langsam Chlorgas in die wässrige Lösung des gelben Blutlaugensalzes von 1.085 spec. Gew. bis eine herausgenommene Probe der Lösung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid kein Berlinerblau mehr ausscheidet, sondern nur eine braune Farbe annimmt. Dann unterbricht man das Zuleiten von Chlor sogleich, weil sonst bei weiterem Einwirken desselben die Lösung leicht Berlinergrün,  $\text{Fe}_3\text{Fe}(\text{FeCy}_{12})_2$ , ausscheiden, Blausäure und Cyanchlorid entstehen würden; man lässt die Lösung rasch eindampfen, dann erkalten, sammelt das

darnach auskrystallisirte Salz, trocknet es auf einem porösen Stein an der Luft; in der Mutterlauge bleibt Kaliumchlorid:



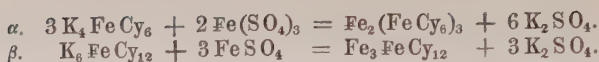
Im Grossen wird gleich zu gepulvertem, theilweis entwässertem gelben Blutlaugensalz Chlor geleitet, bis eine Probe in Wasser gelöst die oben angegebene Zersetzung erkennen lässt. Das Product, Blaupulver, ein Gemenge von Kaliumferricyanid und Kaliumchlorid, wird direct in den Handel gebracht, oder es wird daraus Kaliumferricyanid durch Umkrystallisiren erhalten.

Roths Blutlaugensalz bildet grosse, dunkelrothe, glänzende, monokline Prismen, welche häufig Zwillinge sind, 1.85 spec. Gew. besitzen, schwach adstringirend, salzig schmecken, sich in 2.5 Th. kaltem und 1.25 Th. siedendem Wasser, nicht in Weingeist lösen. Die braungelbe Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser gelb, färbt sich im Licht dunkler, scheidet einen blauen Niederschlag ab und enthält dann etwas Kaliumferrocyanür. In eine Flamme gehalten verbrennt Kaliumferricyanid unter Funkensprühen, mit Ammoniumnitrat gemengt detonirt es heftig beim Erhitzen. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel, namentlich in alkalischer Lösung, für Jod, Phosphor, Schwefel, Oxalsäure, Traubenzucker, Indigo u. a. St.; concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es, mässig concentrirte Salpetersäure führt es in Nitroprussidkalium über, verdünnte Säuren entwickeln daraus beim Erhitzen Blausäure, bilden in der Kälte Wasserstoffferricyanid (Ferricyanwasserstoffsäure),  $H_6FeCy_{12}$ . Letzteres scheidet sich in feinen, glänzenden, bräunlichen Nadeln aus, wenn zur kalt gesättigten wässrigen Lösung des Salzes nach und nach 2 bis 3 Vol. concentrirte Salzsäure gesetzt werden, es ist in Wasser, Weingeist, nicht in Aether löslich, lässt sich daher aus weingeistiger Lösung mit Aether fällen.

Das rothe Blutlaugensalz wird in der Technik zur Darstellung von blauen Farben verwendet, auch als Oxydationsmittel in der Kattundruckerei.

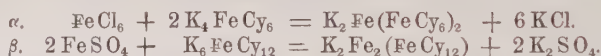
Kaliumferrocyanür und Kaliumferricyanid werden beide zur Darstellung von folgenden Verbindungen gebraucht:

1) Berlinerblau, Coeruleum Berolinense. Seine zufällige Entdeckung ist S. 671 erwähnt. Seine lange geheim gehaltene Darstellung wurde erst 1724 von Woodward veröffentlicht; Proust untersuchte es, seine Zusammensetzung ermittelten Liebig, Williamson, Skraup. Man pflegt jetzt alle blauen Niederschläge Berlinerblau zu nennen, welche durch Zersetzung von gelbem und rothem Blutlaugensalz mit Eisensalzen entstehen, obgleich sie verschieden zusammengesetzt sind. Früher unterschied man das eigentliche Berlinerblau als Ferriferrocyanür,  $Fe_2(FeCy_6)_3$  von dem Turnbull's Blau oder Ferroferricyanid,  $Fe_3(FeCy_{12})$ . Ersteres sollte der durch Eisenoxydsalze aus Lösung von gelbem Blutlaugensalz gefällte Niederschlag sein ( $\alpha$ ), letzteres durch Eisenoxydulsalze aus Lösung von rothem Blutlaugensalz gefällt werden ( $\beta$ ):



Beide Niederschläge sind aber stets kaliumhaltig, weil sich zuerst immer beim Zusammengiessen der Lösungen ein in reinem Wasser lösliches Berlinerblau bildet, das als Kaliumferri ferrocyanür,  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6)_2$ , oder als Kaliumferro ferricyanid,  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{FeCy}_{12})$ , aufgefasst werden kann. Berlinerblau wurde zuerst von Berzelius und Robiquet aus gelbem Blutlaugensalz dargestellt, sein Kaliumgehalt von Kekulé vermuthet, von Reindel nachgewiesen und Skraup zeigte, dass das aus rothem Blutlaugensalz dargestellte mit jenem identisch sei. Werden nämlich die Eisensalzlösungen zu Lösungen von überschüssigen Blutlaugensalzen gegossen, so sind die Niederschläge nur lösliches Berlinerblau, werden aber umgekehrt die Blutlaugensalzlösungen zu den betreffenden überschüssigen Eisensalzlösungen gesetzt, so enthalten die Niederschläge nur wenig lösliches, mehr kaliumfreies, in reinem Wasser unlösliches Berlinerblau. Demnach lassen sich jetzt von den aus der Zersetzung von Blutlaugensalzen durch Eisensalze gewonnenen blauen Verbindungen unterscheiden:

a) **Lösliches Berlinerblau, Kaliumferri ferrocyanür**  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6)_2$ , oder Kaliumferro ferricyanid,  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{FeCy}_{12})$ . Zu seiner Gewinnung werden die Lösungen der betreffenden Eisensalze in die der überschüssigen Blutlaugensalze gegossen, entweder 1 Th. wasserfreies Eisenchlorid: 3 Th. krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz ( $\alpha$ ), oder 11 Th. krystallisirtes Eisenoxydulsulfat: 14 Th. rothes Blutlaugensalz ( $\beta$ ):



Der entstehende Niederschlag wird mit Wasser gewaschen bis die Kaliumsalze entfernt sind, der Niederschlag sich zu lösen beginnt, das Waschwasser sich blau färbt. Dann wird er getrocknet. Schön blaues, geruch- und geschmackloses Pulver, das mit Wasser eine blaue Lösung giebt, aus welcher es aber durch Salze wieder gefällt wird.

Dies lösliche Berlinerblau ist jedoch nicht mit dem Kaliumferro ferrocyanür,  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6)$  zu verwechseln, das bei der Bereitung von Blausäure aus gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure als grünlichweisser Rückstand bleibt (I. 741), mit dem wahrscheinlich der weisse Niederschlag identisch ist, den Eisenoxydulsalzlösungen in Lösungen von gelbem Blutlaugensalz hervorbringen ( $\text{FeSO}_4 + \text{K}_4\text{FeCy}_6 = \text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6) + \text{K}_2\text{SO}_4$ ). Dies wird schon an der Luft, noch mehr durch Chlor schön blau gefärbt und beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure in Kaliumferri ferrocyanür übergeführt, das aber nicht wie lösliches Berlinerblau blau, sondern prachtvoll violettblau ist ( $2 \text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6) + 4 \text{HNO}_3 = \text{K}_2\text{Fe}(\text{FeCy}_6)_2 + 2 \text{KNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2$ ).

b) **Turnbull's Blau, Ferro ferricyanid,  $\text{Fe}_3\text{FeCy}_{12}$ .** Wird eine Lösung des löslichen Berlinerblaus mit der Lösung eines Eisenoxydulsalzes gemischt, so fällt Ferro ferricyanid nieder:



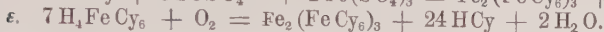
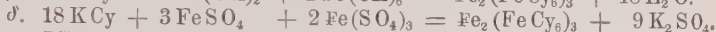
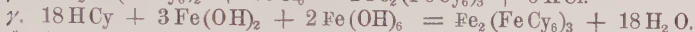
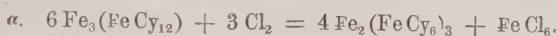
Dies ist dieselbe Verbindung, welche Gmelin 1827 beim Mischen von Eisenoxydulsulfat mit der Lösung von rothem Blutlaugensalz erhielt, welche später in England im Grossen dargestellt und nach ihrem vermeintlichen Entdecker Turnbull's Blau genannt wurde. Es ist ein schön blaues Pulver, giebt beim Erhitzen Blausäure unter Hinterlassung von Eisenoxyd und giebt beim Sieden mit Kalilauge schwarzes Eisenhydroxyduloxyd und gelbes Blutlaugensalz ( $\text{Fe}_3\text{FeCy}_{12} + 8 \text{KOH} = 2 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + \text{FeFe}(\text{OH})_8$ ).



c) Unlösliches Berlinerblau (Williamson's Blau), Ferriferrocyanür,  $\text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)_3$ , entsteht neben löslichem Berlinerblau beim Eingiessen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz in eine Eisenchloridlösung, es fällt nieder, wird aber erst bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Eisenchlorid, oder bei langem Auswaschen mit heissem Wasser kaliumfrei; 1 Th. wasserfreies Eisenchlorid: 2 Th. krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz:



Es entsteht auch beim Oxydiren von Turnbull's Blau mit Salpetersäure oder Chlor (α) (Williamson), beim Mischen einer Lösung von löslichem Berlinerblau mit Eisenchlorid (β), ferner wenn Blausäure auf Eisenhydroxyduloxyd einwirkt (γ), oder Kaliumcyanid mit Eisenoxyduloxydsalzlösung zusammenkommt (δ), auch bei der Oxydation von Ferrocyanwasserstoffsäure an der Luft besonders beim Erhitzen (ε):



Das unlösliche Berlinerblau ist ein tiefblaues Pulver, wird beim Reiben kupferroth, enthält Wasser, das es beim Erhitzen ohne gänzliche Zerstörung nicht verliert. Es verglimmt beim Erhitzen an der Luft unter Hinterlassung von Eisenoxyd und giebt beim Kochen mit Kalilauge Eisenhydroxyd und gelbes Blutlaugensalz ( $\text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)_3 + 12 \text{KOH} = 3 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 2 \text{Fe}(\text{OH})_6$ ).

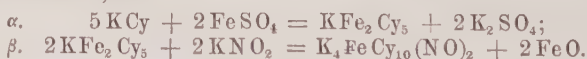
Das im Handel vorkommende Berlinerblau ist ein Gemenge von löslichem, unlöslichem Berlinerblau und Turnbull's Blau in wechselnden Verhältnissen, ist stets wasserhaltig, die billigeren Handelsorten sind meist mit Thonerde, Zinkweiss, Schwerspath, Gyps versetztes Berlinerblau. Die reinsten Sorten heissen Pariserblau, die mit Thonerde versetzten Mineralblau. Es wird in Fabriken aus Lösungen von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenoxydsalzen (Sulfat, Nitrat, Chlorid) gefällt, zur Lösung von 7 Th. krystallisirtem gelben Blutlaugensalz in 140 Th. Wasser kommen 12 Th. Eisenoxydsulfatlösung von 1.34 spec. Gewicht; oft wird eine oxydsulfathaltige Eisenoxydsulfatlösung angewandt, dann aber der entstehende blauweisse Niederschlag mit Chlor oder Salpetersäure zu seiner Oxydation behandelt. In neuerer Zeit fällt man heisse Lösungen von gelbem Blutlaugensalz mit oxydsulfatfreiem Eisenoxydsulfat, wäscht das fast weisse Kaliumferroferrocyanür und behandelt es mit Chlor oder Salpetersäure, bis es rein blau geworden ist. Dann wird es mit Wasser gewaschen, noch feucht in Porcellanschalen gebracht und in diesen ausgetrocknet.

Gutes Berlinerblau des Handels ist ein tiefblaues Pulver mit kupferfarbigem Glanz, erscheint auch in Stücken mit muschligem Bruch und Kupferglanz; es ist hygroskopisch, geruch- und geschmacklos, in Wasser, Weingeist, Aether und verdünnten Säuren unlöslich, nicht giftig. Namentlich feucht löst es sich in wässriger Ammoniumnitratlösung mit violettblauer, in wässriger Oxalsäurelösung mit blauer Farbe (violette und blaue Tinte). Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es, entwickelt ammoniakhaltige Dämpfe, hinterlässt rostfarbenes Eisenoxyd, das wegen eines Kaliumgehalts des Berlinerblaus auch Kaliumcyanat enthält und deshalb mit Wasser befeuchtet alkalisch reagirt. Wird es bei Luftabschluss erhitzt, so entwickelt es Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoffcyanid, Ammoniumsalze, es bleiben Kohle und Eisen zurück. Gegen siedende Kalilauge verhält es sich wie unlösliches Berlinerblau und Turnbull's Blau.

Zu erkennen ist Berlinerblau an seiner Farbe, seinem Kupferglanz, seinem Verhalten beim Erhitzen und beim Sieden mit Kalilauge; zu prüfen ist es auf nicht ausgewaschene Alkalisalze, die in seinem wässrigen Auszuge nachgewiesen werden können, dann auf zugesetzte fremde unorganische Stoffe, die im Rückstande sind, den das Berlinerblau beim Verglimmen endlich hinterlässt. Dieser ist zu prüfen auf Schwerspath: Er bleibt beim Erhitzen des Rückstandes mit concentrirter Salzsäure ungelöst; auf Thonerde, Zinkweiss, Kreide, Gyps, die sich schon an seiner hellblauen Farbe verrathen: Die Lösung des Verbrennungsrückstandes in Salzsäure wird bei Anwesenheit von Kreide unter Kohlendioxydgasentwicklung erfolgen; wird die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumhydrosulfid gemischt, so kann der abzufiltrierende Niederschlag neben Eisensulfür auch Aluminiumhydroxyd und Zinksulfid, die abfiltrirte Lösung Calciumchlorid enthalten: Wird die Lösung des Ammoniumhydrosulfidniederschlags in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure erwärmt mit überschüssigem Natriumhydroxyd gemischt, das gefällte Eisenhydroxyd abfiltrirt und dem Filtrat nicht wenig Ammoniumchlorid zugesetzt, so scheidet sich bei Gegenwart von Thonerde sogleich oder nach einiger Zeit Aluminiumhydroxyd aus, die davon abzufiltrierende Lösung giebt bei Gegenwart von Zinkweiss beim Sättigen mit Wasserstoffsulfid weisses Zinksulfid; wird weiter das vom Ammoniumhydrosulfidniederschlage getrennte Filtrat mit Salzsäure übersättigt, erhitzt, filtrirt und mit überschüssigem Ammoniumcarbonat gemischt, so wird sich bei Gegenwart von Kreide oder Gyps weisses Calciumcarbonat ausscheiden.

Reines Berlinerblau findet in der Pharmacie sehr wenig Anwendung, allenfalls zum Bestreuen von Pillen, in der Chemie braucht man es zur Gewinnung von Quecksilbercyanid (S. 521). In der Industrie sind die verschiedenen Handelssorten Berlinerblau geschätzte Farben, sie werden zum Malen, Anstreichen, im Tapetendruck gebraucht, geben Stempelfarbe u. s. w., doch ist ihre Verwendung jetzt vielfach durch andere blaue Farben, durch Ultramarin, Anilinblau beschränkt worden.

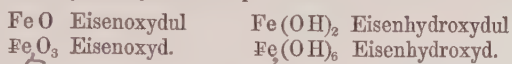
2) Natriumnitoprussid (Nitoprussidnatrium),  $\text{Na}_4\text{FeCy}_{10}(\text{NO})_2$ , krystallisirt  $\text{Na}_4\text{FeCy}_{10}(\text{NO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die Constitution dieses 1848 von Playfair dargestellten Salzes ist wie die aller Nitoprussidverbindungen nicht sicher bekannt. Wahrscheinlich sind sie Nitrosoverbindungen, d. h. Salze einer noch nicht isolirten Superferricyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_4\text{FeCy}_{12}$ , in der 2 Mol. Cyan durch 2 Mol. Nitrosyl ersetzt sind (Städeler). Sie entstehen beim Einwirken von nicht zu concentrirter Salpetersäure auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz, Kaliumnitoprussid bildet sich beim Behandeln des Niederschlags mit Kaliumnitrit, welchen Kaliumcyanid in einer Eisenoxydulsalzlösung zuerst erzeugt (Städeler):



Um Natriumnitoprussid zu erhalten wird 1 Th. gelbes Blutlaugensalz mit 2 Th. Salpetersäure von 1.34 spec. Gew. und dem gleichen Volumen Wasser in einer Porcellanschale so lange erwärmt, bis eine Probe der braunen Flüssigkeit mit Eisenoxydulsulfatlösung keinen blauen Niederschlag mehr giebt, also bis alles Kaliumferricyanid, welches zuerst aus dem Kaliumferrocyanür entstand, zersetzt ist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Kaliumnitrat aus. Die davon abgegossene Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisirt zur Krystallisation verdampft: Es scheiden sich rothe Krystalle von Natriumnitoprussid neben weissen Krystallen von Salpeter aus, die ersteren lassen sich leicht aussuchen und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten.

Grosse, luftbeständige, dunkelrothe, rhombische Prismen, die erst über 100° Krystallwasser verlieren, sich in 2·5 Th. kaltem Wasser lösen. Die Lösung zersetzt sich im zerstreuten Licht langsam, im directen Sonnenlicht oder beim Sieden rascher unter Stickoxydgasentwicklung und Abscheidung eines blauen Niederschlages; wird die Lösung mit Alkali gemischt gekocht, so fällt daraus Eisenhydroxydul, es bleiben Natriumferrocyanür und Natriumnitrit gelöst ( $3 \text{Na}_4\text{FeCy}_{10}(\text{NO})_2 + 14 \text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 5 \text{Na}_4\text{FeCy}_6 + 6 \text{NaNO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ). In alkalischer Lösung ist Natriumnitroprussid ein kräftiges Oxydationsmittel. Es lässt eine Wasserstoffsulfid enthaltende Lösung unverändert, wird diese aber alkalisch gemacht, so färbt es sie bei geringsten Spuren von Wasserstoffsulfid rothviolett bis blau. Natriumnitroprussid ist daher ein sehr empfindliches Reagens für Alkalisulfide, auch für Alkalihydroxyde und alkalische Erden in mit wenig Wasserstoffsulfid gemischter Lösung (I. 379).

Eisen und Sauerstoff. Beide bilden zusammen zwei Oxyde, denen Hydroxyde entsprechen



Beide Oxyde verbinden sich mit einander zu Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeFeO}_4$ . Alle Oxyde des Eisens wurden von den Anhängern der Phlogistontheorie als Verbindungen von Eisenkalk mit verschiedenen Mengen Phlogiston angesehen, bis Lavoisier ihre Constitution erkannte und zwei Oxyde annahm, den Aethiops (Eisenoxydul) und Crocus (Eisenoxyd); Gay-Lussac schloss dann aus den Ergebnissen seiner Untersuchungen, dass ausser den beiden noch ein intermediäres Oxyd existire, was Berzelius bestätigte. Ausser diesen Oxyden und Hydroxyden giebt es noch eine Eisensäure,  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ , die zwar ebenso wenig wie ihr Anhydrid,  $\text{FeO}_3$ , isolirt ist, von der aber Salze existiren; ihr Kaliumsalz ist 1840 von Fremy dargestellt und von ihm, später von Rose und Smith untersucht worden. Beim Glühen von Eisen mit Salpeter hatte schon Stahl 1702 eine Schmelze erhalten, die mit Wasser eine rothe Lösung gab, Becquerel bemerkte 1832, dass sich beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Kaliumhydroxyd Sauerstoff entwickle, nach seiner Annahme wegen Zersetzung von entstandenem Kaliumsuperoxyd; Fremy erkannte zuerst hierbei die Bildung eines Kaliumferrats. Dies bildet sich beim Glühen von Eisenfeile oder Eisenoxyd mit Salpeter, Aetzkali oder einem Gemisch beider. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Th. Eisenpulver und 2 Th. Salpeter in einem Glaskolben, so sprüht nach einigen Minuten eine glänzende Flamme aus der Oeffnung und nun wird nach dem Erkalten dem Rückstande mit Wasser Kaliumferrat entzogen (Hofmann). Die concentrirte amethystrothe Lösung scheidet auf Zusatz von Kaliumhydroxyd das Kaliumferrat aus, das nach dem Trocknen auf einem porösen Stein



ein dunkelrothes Pulver ist; es ist aber ebenso wenig beständig wie seine Lösung, welche sich bald, namentlich beim Erwärmen, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Eisenoxydul (Ferroxyd, Eisenmonoxyd),  $\text{FeO}$ , ist ein Bestandtheil des durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reducirten Eisens, namentlich wenn das Oxyd dabei auf  $500^\circ$  erhitzt war (Moisson); es bleibt mit etwas Eisen gemengt zurück, wenn man bei  $150$  bis  $160^\circ$  getrocknetes Eisenoxyduloxalat bei Luftabschluss auf etwa  $280^\circ$  erhitzt (Liebig), es fällt beim Eintragen von Eisenoxyduloxalat in siedende Kalilauge nieder (Böttger). Eisenoxydul ist ein sammtschwarzes Pulver, das sich an der Luft leicht oxydirt, durch rasche Oxydation bis zum Entzünden sich erhitzen kann, beim Erhitzen sich leicht entzündet und zu Oxyd verbrennt. Die pyrophorische Eigenschaft von *Ferrum reductum* rührt hauptsächlich von seinem Oxydulgehalt her, es verliert sie, wenn es längere Zeit noch nach dem Erkalten im Wasserstoffgase verbleibt (Siewert), s. S. 648.

Das in früheren Pharmacopöen aufgenommene und zeitweilig als Medicament gebrauchte

*Ferrum oxydulatum nigrum* (Schwarzes Eisenoxydul, Eisenmohr, *Aethiops martis*) war kein reines Eisenoxydul, sondern Eisenoxyduloxyd je nach seiner Darstellung mit Eisen, Kohle oder Eisenoxyd gemengt. Nach der ursprünglich von Lemery gegebenen Vorschrift wurde Eisenfeile auf Teller ausgebreitet, mit Wasser feucht erhalten an der Luft einige Wochen stehen gelassen; dann wurde das gebildete schwarze Pulver mit Wasser geschlämmt und das Feinste getrocknet. Dies Präparat war im Wesentlichen Eisenhydroxyduloxyd mit etwas Eisen. — Nach der später von Jacquin verbesserten Majault'schen Methode wurde Eisenhydroxyd mit Baumöl befeuchtet in einem gut bedeckten Tiegel so lange geglühet, als noch Rauch und brennbares Gas entweichen, worauf die Masse im Tiegel erkalten gelassen und zerrieben wurde. Diese war ein Gemenge von Eisenoxyduloxyd und Kohle. — Nach Buchholz wurden 7 Th. Eisenoxyd und 2 Th. Eisenpulver gemengt in einem gut bedeckten Tiegel längere Zeit stark geglühet; nach dem Erkalten blieb der Tiegel noch längere Zeit ungeöffnet stehen, dann wurde sein Inhalt fein zerrieben, er war meistens ein mit Eisen gemengtes Eisenoxydul.

Eisenhydroxydul,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , wird aus einer oxyd- und luftfreien Oxydulsalzlösung mit frisch ausgekochter, also luftfreier Kalilauge als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, der nur bei gänzlichem Abschluss der Luft weiss bleibt; da das aber

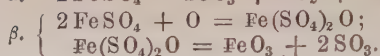


beim Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen schwer zu erreichen ist, so oxydirt es sich gleich und wird als leicht zerreibliche, grüne Masse erhalten. Es oxydirt sich an der Luft weiter, wird grüner, endlich braun, erhitzt sich dabei selbst bis zum Glühen, nimmt Kohlenoxydgas begierig unter Erwärmung auf, entzieht auch gewissen Verbindungen Sauerstoff. Nach Bineau soll ein durch Einwirkung von lufthaltigem Wasser auf Eisen entstehendes Hydroxydul sich in etwa 150 000 Th. Wasser lösen, in der alkalisch reagirenden Lösung sich langsam Hydroxyd ausscheiden.

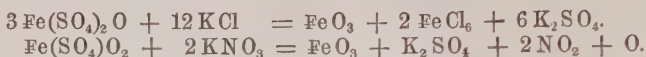
Die Erkennung des Eisenoxyduls und -hydroxyduls, sowie die Prüfung des ersteren auf Oxyd, Eisen, Kohle ergibt sich aus dem, was bei Erkennung und Prüfung des Eisens gesagt ist.

Eisenoxyd (Ferrioxyd, Eisensesquioxyd),  $\text{FeO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kommt in der Natur häufig vor, mehrere Mineralien, als Eisenglanz, Eisenglimmer, Hämatit, Glaskopf, Rotheisenstein, sind Eisenoxyd (S. 632). Rotheisenstein, den Dioskorides *αιματιτης*, Plinius Hämatites nannte, ist mikrokrySTALLINISCH, tritt in faserigen Individuen auf, welche zu traubigen, nierförmigen; stalaktitischen Aggregaten vereinigt sind, oft feinschuppig, dicht und erdig erscheinen, 4·5 bis 4·9 spec. Gew. besitzen, wenig glänzend, undurchsichtig, blutroth bis bräunlichroth sind und blutrothen Strich geben. Eisenglanz krySTALLISIRT rhomboëdrisch, hat 5·19 bis 5·23 spec. Gewicht, ist undurchsichtig aber metallglänzend, eisenschwarz bis dunkelroth-stahlgrau, giebt kirschrothen bis röthlichbraunen Strich, ist zuweilen etwas magnetisch.

Künstlich dargestelltes Eisenoxyd kannte Geber im 8. Jahrhundert unter dem Namen Crocus martis, Eisensafran. Es entsteht bei längerem Glühen von Eisen, Eisenoxydul, -hydroxydul, -oxyduloxyd und Eisenoxydulcarbonat an der Luft unter Sauerstoffaufnahme, von Eisenhydroxyd unter Wasserabgabe; es bildet sich beim Glühen von Eisensalzen mit oder ohne Luftzutritt, deren Säuren dabei als Anhydride unverändert oder zersetzt entweichen, wie Eisenoxydnitrat, Eisenoxyduloxalat, ferner beim Zusammenschmelzen von Eisenfeile und Salpeter (1 : 3) (Crocus martis Zwelferi), beim Einwirken von Eisenchlorid auf rothglühenden Kalk ( $\text{FeCl}_6 + 3 \text{CaO} = \text{FeO}_3 + 3 \text{CaCl}_2$ ) (Daubrée), beim Glühen von Eisenchlorid in Wasserdampf, bei mehrtägigem Erhitzen von Eisenchloridlösung mit Natriumcarbonat auf etwa 200° ( $\text{FeCl}_6 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{FeO}_3 + 6 \text{NaCl} + 3 \text{CO}_2$ ) (Sénarmont). Es bildet sich beim Glühen von Eisenoxydulsulfat (α), oder geröstetem Eisenvitriol (β):



Da hierbei aber leicht basisches Eisenoxydsulfat unzersetzt zurückbleibt und sich hinterher dem Eisenoxyd nicht mit Wasser entziehen lässt, so ist es gut, dem Eisenvitriol vor dem Glühen etwas Kochsalz, oder  $\frac{1}{12}$  Th. Kaliumsalpeter zuzusetzen, damit durch sie das basische Oxydsulfat zersetzt werde nach den Gleichungen



Am einfachsten ist Eisenoxyd durch anfangs mässiges, später stärkeres längeres Glühen von Eisenhydroxyd in einem bedeckten hessischen Tiegel zu erhalten ( $\text{FeO}_2(\text{OH})_2 = \text{FeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), sehr rein durch Glühen von Eisenoxyduloxalat an der Luft (S. 648). Früher wurde es als Medicament gebraucht,

Ferrum oxydatum rubrum (Eisensafran, Crocus martis adstringens) genannt und meistens durch Glühen eines Gemenges von Eisenoxydulsulfat und Salpeter (12 : 1) in einem hessischen Tiegel gewonnen (Process s. oben); sobald keine Dämpfe mehr entwichen, der Rückstand roth erschien, liess man ihn erkalten, kochte ihn mit Wasser aus um Kaliumsulfat zu lösen und liess ihn trocknen.

Stark geglühtes Eisenoxyd ist stahlgrau, wird beim Zerreiben wie minder stark geglühtes rothbraun, hat 5·17 spec. Gew. (H. Rose), ist geruch- und geschmacklos, unmagnetisch, wird beim Erhitzen vorübergehend dunkler, ist in Wasser unlöslich, nach starkem Glühen selbst in Säuren schwer löslich. In sehr hoher Temperatur schmilzt es, verliert dabei etwas Sauerstoff (H. Rose), verdampft in höchster zu erreichender Hitze (Elsner). Krystallisirt ist es nach der oben erwähnten Methode von Daubrée aus Eisenchlorid und Kalk zu erhalten, oder wenn Eisenoxyd mit Borax zusammengeschmolzen und die Schmelze mit heisser verdünnter Salzsäure behandelt wird (Hauer), krystallisirt ist es auch von Hausmann als Hüttenproduct beobachtet worden.

Ueber die Reduction des Eisenoxyds durch Wasserstoff zu Metall, durch Kohle, Kohlenoxyd, Kaliumcyanid zu kohlenstoffhaltigen Eisen s. S. 635 u. f. Ein Gemisch von gleichen Volumen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd reducirt es in Glühhitze nur zu Oxydul (Debray), Kohlenwasserstoffe reduciren daraus zuerst dies auch, später wird es ein Gemenge von Kohle und kohlenstoffhaltigem Eisen (Müller). Bei längerem Glühen von Eisenoxyd in Ammoniakgas geht es in grauweisses, sprödes,

nach dem Zerreiben matt silberfarbiges Eisennitrit,  $\text{Fe}_3\text{N}$ , über (Rogstadius).

Der bei der Darstellung rauchender Schwefelsäure aus Eisenvitriol bleibende Rückstand, Caput mortuum oder Colcothar genannt, ist ein zuweilen basisches Sulfat enthaltendes Eisenoxyd, wird als Anstrichfarbe, in der Malerei, auch als Polirmittel verbraucht. Ein ausgezeichnetes, sehr hartes Polirroth (Pariserroth, Englischroth)) für feinere Gegenstände erhielt Vogel durch Glühen von Eisenoxyduloxalat an der Luft.

**Eisenhydroxyd.** Es giebt zwar nur ein normales Eisenhydroxyd, aber eine grosse Zahl von Anhydrobasen des Eisens (I. 175), welche je nach ihrer Bildung in Bezug auf Zusammensetzung, chemische und physikalische Eigenschaften verschieden sind, selbst bei gleicher Zusammensetzung abweichende Eigenschaften besitzen.

Normales Eisenhydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_6$ , =  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , kommt als Mineral, Limnit genannt, gemeinschaftlich mit Brauneisenstein im Raseneisenstein, gelben Ocker vor, wird aus kalten Eisenoxydsalzlösungen mit überschüssigem Ammoniak als voluminöser, amorpher, braungelber Niederschlag gefällt, der sich beim Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei mässiger Wärme nicht verändert, in Säuren leicht löslich ist. Allerdings wird es bei halbstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  in amorphe, hochgelbe Körner, beim Gefrieren unter Wasser in ein lockeres, körniges, mikrokrySTALLINISCHES Pulver verwandelt, allein es wird dabei nicht zersetzt, nur schwieriger in organischen Säuren löslich (Wittstein).

Eisenhydroxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_6$ , =  $\text{FeO}_3, \text{Fe}(\text{OH})_6$ , kommt als Mineral Brauneisenstein genannt (S. 633) in trauben- und warzenförmigen, stalaktitischen, auch in derben und erdigen Massen vor, zeigt oft strahlig-faseriges Gefüge (Glaskopf), ist dunkel- bis gelblichbraun, hat halbm metallischen Glanz, 3·4 bis 3·9 spec. Gew., giebt einen gelbbraunen bis ockergelben Strich. Dies Hydroxyd ist ein Hauptbestandtheil des Eisenrostes und wird erhalten, wenn man heisse Eisenoxydsalzlösungen mit heissen Alkalihydroxydlösungen mischt und den entstandenen Niederschlag nach dem Auswaschen neben Schwefelsäure trocknen lässt (Lefort), oder heisse Eisenoxydsalzlösungen mit Ammoniak fällt und den Niederschlag im Vacuum trocknet (Péan de St. Gilles). Es ist gelb-, bis ockerbraun, sehr hygroskopisch, verglimmt beim Erhitzen zu Oxyd, löst sich in Essigsäure, jedoch nur bei gänzlicher Abwesenheit von Ammoniumsalz.

Eisenhydroxyd,  $\text{FeO}_2(\text{OH})_2$ , kommt als Mineral, Göthit genannt, selten vor in gelben bis dunkelbraunen, rhombischen Krystallen, oder in faserigen, derben und erdigen Massen von

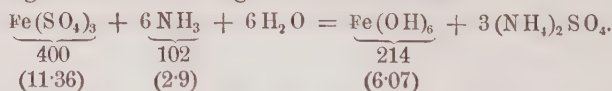
4·3 spec. Gew.; es heisst in durchscheinenden, dünnen, rothen Blättchen auftretend Rubinglimmer, in dünnen Prismen und Nadeln Nadeleisenerz. Dies und das vorübergehende Hydroxyd entstehen zuweilen, wenn das amorphe längere Zeit unter Wasser aufbewahrt wird; roth und krystallinisch geworden löst es sich aber nicht mehr in Essigsäure, auch schwer in Weinsäurelösung. Dem Göthit entspricht das Hydroxyd, welches mit Ammoniak aus Eisenchloridlösung gefällt und bei 100° getrocknet ist, ebenso das, welches die siedende Lösung eines Gemisches von Natriumcarbonat und Natriumhypochlorit aus siedender Eisenoxydulsulfatlösung fällt und bei 100° getrocknet ist ( $2 \text{ FeSO}_4 + 2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + 2 \text{ CO}_2$ ) (Mack).

Eisenhydroxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ , =  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{FeO}_2(\text{OH})_2$ , findet sich mit Brauneisenstein zusammen als Turgit derb, dicht, faserig, röthlichbraun, seidenglänzend; es ist das in Salpetersäure schwer, in Salzsäure leichter lösliche ziegelrothe Pulver von 4·54 spec. Gew., in welches gefälltes normales Eisenhydroxyd bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° sich verwandelt.

Nach Tommasi soll bisher normales Eisenhydroxyd  $\text{Fe}(\text{OH})_6$  noch nicht dargestellt sein, auch sollen nur zwei Hydroxyde existiren,  $\text{FeO}(\text{OH})_4$  und  $\text{FeO}_2(\text{OH})_2$ , beide in je einer rothen und einer gelben Modification, welche sich durch ihr Verhalten beim Erhitzen, gegen Säuren und Eisenchloridlösung in Bezug auf Löslichkeit unterscheiden.

Das in der Pharm. germ. enthaltene

Eisenoxydhydrat, *Ferrum oxydatum fuscum* (*Ferrum hydricum*), ist normales Eisenhydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_6$ . Eine Mischung von 40 Th. Eisenoxydulsulfatlösung (= 11·36 Th.  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ) und 160 Th. Wasser soll mit einer solchen von 32 Th. Ammoniaklösung (= 3·2 Th.  $\text{NH}_3$ ) und 64 Th. Wasser versetzt, das in der ammoniakalischen Mischung ausgeschiedene Hydroxyd auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet werden:



Es empfiehlt sich die Lösungen noch verdünnter anzuwenden als vorgeschrieben ist, weil dann das niederfallende Hydroxyd sich besser absetzt und durch Dekantiren mit Wasser ausgewaschen werden kann, ferner das ausgewaschene Hydroxyd auf einem Colatorium zu sammeln und es nach dem Abpressen nicht über 30° zu erwärmen. Es muss die Mischung beider Lösungen nach dem Füllen des Hydroxyds ammoniakalisch sein, was nach Anwendung der vorgeschriebenen Menge Ammoniak



der Fall sein wird, wenn die Eisensalzlösung keine freie Säure enthielt. Das Ammoniak kann nicht durch Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat ersetzt werden, weil durch sie das niederfallende Hydroxyd alkalihaltig, durch Waschen nicht wieder alkalifrei werden würde. Auch darf die Eisenoxysulfatlösung nicht durch Eisenchloridlösung ersetzt werden, weil diese mit Ammoniak ein dem Gölith analoges Eisenhydroxyd geben würde.

Das Eisenhydroxyd der Pharm. germ. ist ein amorphes, feines, rothbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, das im Licht langsam zu Oxydul reducirt wird (Smit), beim Erhitzen unter Wasserabgabe Oxyd wird, sich nicht in Wasser und Weingeist, leicht in verdünnten Säuren, in Salzsäure mit goldgelber, in Essigsäure mit rothbrauner Farbe, feucht auch in Eisenchloridlösung löst.

Zu erkennen ist Eisenhydroxyd an seinen physikalischen Eigenschaften, in salzsaurer Lösung wie Eisenoxysalze (S. 650); verliert es bei 100° kurze Zeit ausgetrocknet beim Glühen 25·23 Proc. Wasser, und löst es sich leicht in verdünnten Säuren, so ist es  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Zu prüfen ist es auf Alkalihydroxyd: Es darf mit Wasser befeuchtet rothes Lackmuspapier nicht bläuen; auf Ammoniumsalze: Es darf mit Kalilauge übergossen kein Ammoniakgas entwickeln; auf Sulfate und Chloride: Seine Lösung in verdünnter Salpetersäure darf mit Wasser verdünnt (1:20) weder durch Bariumnitrat, noch durch Silbernitrat getrübt werden; auf Eisenoxyduloxyd und -oxydulcarbonat: Seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure, die bei Gegenwart von Carbonat unter Kohlendioxydgasentwicklung erfolgen würde, muss durch einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung bleibend roth gefärbt werden.

Eisenhydroxyd wird als Medicament verwendet, frisch dargestellt und noch feucht als Antidot bei Arsenvergiftung, denn Arsentriloxyd verbindet sich mit ihm sogleich und vollständig zu einem amorphen basischen Eisenoxydarsenit,  $\text{Fe}_4(\text{AsO}_3)_2\text{O}_9, 5\text{H}_2\text{O}$ , das in mässig verdünnten Säuren unlöslich ist, daher nicht giftig wirkt.

Lösliches Eisenhydroxyd, Dialysirtes Eisenhydroxyd (Ferum oxydatum dialysatum). Wurde von Graham 1861 dargestellt, ist ein sehr basisches Eisenchlorid oder Eisenoxydacetat. Frisch gefälltes Eisenhydroxyd löst sich reichlich in Eisenchloridlösung, die dunkelrothe Lösung enthält basisches Chlorid (Oxychlorid). Dasselbe entsteht, wenn eine Eisenchloridlösung so lange mit Ammoniumcarbonat vermischt wird, als sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder löst. Lässt man eine solche Lösung, welche ungefähr 5 Proc. Verdampfungsrückstand lässt, etwa 3 Wochen dialysiren, so diffundiren Salzsäure resp. Ammoniumsalze, es bleibt eine dunkelrothe Lösung zurück, welche auf 98·5 Th. Eisenoxyd 1·5 Th. Salzsäure enthält, nach Shuttleworth 1·04 spec. Gewicht besitzt und erst nach einigen Wochen zu einer dem Blutkuchen ähnlichen rothen Gallerte von Eisenhydroxyd erstarrt, die leicht in kalten Säuren löslich ist. Auch durch Dialyse von Eisenoxydacetatlösung erhält man ein Hydroxyd, das auf 94 Th. Oxyd 6 Th. Essigsäure enthält. Die tiefbraunrothe, neutrale, geruchlose, kaum adstringirend schmeckende Lösung ist in dünnen Schichten undurchsichtig, wird durch Salzsäure, Salpetersäure,

Zucker, Weingeist, Silbernitrat, Quecksilberchlorid, auch kalt bereiteten Salep-schleim nicht gefällt oder coagulirt, wohl aber schon durch Spuren von anderen Säuren, von Alkalien und anderen Salzen; wenig Gerbsäure färbt sie dunkler, mehr coagulirt sie, Gummilösung fällt daraus Hydroxyd.

Dialysirtes Eisenhydroxyd ist 1867 von Wagner in Pesth als Medicament statt Eisenhydroxyds anzuwenden empfohlen, wird als Lösung, aber auch durch Eindampfen derselben trocken erhalten in Pulverform dispensirt; es ist ferner von Oltmanns als Beizmittel in der Färberei angewandt, denn es verbindet sich leicht mit der Gewebsfaser. Als Antidot bei Arsenvergiftungen ist seine Lösung aber nicht zu gebrauchen, denn obgleich daraus schon durch die geringste Menge eines Salzes Eisenhydroxyd gefällt wird, so verbindet sich dies doch nicht mit gelöstem Arsentrioxyd.

Lösliches Metaeisenhydroxyd. Ist von Péan de St. Gilles 1855 dargestellt. Es scheidet sich als rothbrauner, körniger Niederschlag aus, wenn man kleine Mengen von Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure oder Alkalisalzen zu einer erhitzten, vorher kalt bereiteten Lösung von Eisenhydroxyd in Essigsäure setzt, trocknet auf unglasirten Porcellanplatten ausgebreitet zu einem braunen, glänzenden Firniss ein. Es wird ferner gefällt, wenn man eine Lösung von basischem Eisenoxydnitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{O}_2$ ) mehrere Monate dem Sonnenlicht aussetzt, oder in einer Glasröhre eingeschlossen 3 Tage auf  $100^\circ$  erhitzt und sie dann mit einem Tropfen Salzsäure, Salpetersäure, oder wässriger Kaliumsulfatlösung versetzt, es trocknet auf unglasirten Porcellanplatten zu schwarzen Blättchen ein. Nach Debray wird es auch aus einer lange erhitzten verdünnten Eisenchloridlösung durch Kochsalz ausgeschieden. Das Metaeisenhydroxyd, dessen Zusammensetzung Scheurer-Kestner durch die Formel  $\text{FeO}_2(\text{OH})_2$  ausdrückt, ist in reinem Wasser löslich, giebt zum Unterschiede von dialysirtem Eisenhydroxyd eine orangegelbe, im auffallenden Licht trübe, im durchfallenden rothbraune Lösung. löst sich nicht in Säuren, seine geschmacklose Lösung wird durch Salpetersäure, Salzsäure und schon sehr wenig Sulfate braun gefällt, sie giebt mit Essigsäure und Blutlaugensalz keine Reaction.

Eisenoxydsaccharat. Bereits 1834 hat H. Rose die Beobachtung gemacht, dass Gummi, Eiweiss und ähnliche nicht flüchtige organische Substanzen die Ausscheidung von Eisenhydroxyd aus Eisenoxydsalzlösungen durch Alkalihydroxyd oder Ammoniak verhindern, weil sie das Hydroxyd löslich machen. Man fand später, dass auch Zucker, Glycerin, Wein- und Citronensäure diese Eigenschaft besitzen, weil sie mit dem Hydroxyd in Wasser lösliche Verbindungen bilden. Eine solche Verbindung mit Rohrzucker ist in der Pharm. germ. aufgenommen als

1) Eisenzucker, Ferrum oxydatum saccharatum solubile. Es soll eine klare Mischung von 20 Th. Eisenchloridlösung (1.48 spec. Gew.), 20 Th. Zuckersyrup und 40 Th. Natronlauge (1.33 spec. Gew.) nach vierundzwanzigstündigem Stehen in 3 Th. siedendes Wasser gegossen, der dabei entstandene Niederschlag gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen werden, bis dies gefärbt abzulaufen beginnt und nicht mehr zu sehr alkalisch reagirt. Dann soll der Niederschlag mit 90 Th. Zuckerpulver gemischt, im Wasserbade zur Trockne ge-

bracht und dem Rückstand noch soviel Zuckerpulver zugesetzt werden, dass sein Gewicht 100 Th. beträgt.

Dies Präparat der Pharm. germ. ist ein bräunlich-weisses, süß, kaum eisenartig schmeckendes Pulver, das mit 5 Th. Wasser eine klare, nur wenig alkalisch reagirende Lösung giebt und 3 Proc. Eisen als Oxydsaccharat enthält.

Das nach dieser von Köhler und Hornemann angegebenen Vorschrift beim Mischen der Eisenchloridlösung mit Zuckersyrup und Natronlauge entstehende Eisenoxydsaccharat ist zunächst in der viel Zucker und Natronlauge enthaltenden Mischung, ebenso wie in reinem Wasser, aber nicht in verdünnten Salzlösungen löslich. Es scheidet sich daher aus der erst gebildeten Lösung aus, wenn sie mit vielem heissen Wasser zusammenkommt, und beginnt sich erst in Wasser zu lösen, wenn Alkali und gebildetes Natriumchlorid ausgewaschen sind. Wird es feucht mit Zucker gemischt zur Trockne gebracht, so bleibt es in Wasser löslich; wird es aber feucht mit Zuckerpulver gemischt zwei Stunden im Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers digerirt, nach dem Erkalten mit so viel Zuckersyrup gemischt, dass das Ganze 300 Th. beträgt, so erhält man nach Pharm. germ.

2) Eisensyrup, *Syrupus ferri oxydati solubilis*. Es ist ein klarer, kastanienbrauner, süß, kaum eisenartig schmeckender Saft, der mit 5 Th. Wasser eine klare Lösung giebt, 1 Proc. Eisen als Oxydsaccharat enthält.

S. Siebert empfiehlt zur Darstellung von reinem Eisenoxydsaccharat eine Lösung von 2 Th. Eisendraht in 24 Th. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. in gelinder Wärme auf 15 Th. einzudampfen, vollständig erkaltet mit 12 Th. Zuckerpulver zu mischen und nach Lösung desselben mit einer Lösung von 12 Th. Zucker in 12 Th. Ammoniaklösung von 0·92 spec. Gew. (= 20 Proc.  $\text{NH}_3$ ) zu versetzen. Die dunkelbraune, anfangs gallertartige Mischung klärt sich nach 24 Stunden. Sie wird mit ihrem 4 bis 5-fachen Volumen Weingeist versetzt, das gelbbraune, flockig ausscheidende Oxydsaccharat abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sogleich mit einem gleichen Gewicht Zuckerpulver gemischt in gelinder Wärme getrocknet. Dies Eisenoxydsaccharat ist ein dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses, in Wasser und verdünntem Weingeist leicht lösliches Pulver, das beim Erhitzen unter Wasserverlust seine Löslichkeit in Wasser verliert. Die Lösungen werden durch Weingeist, die weingeistigen auch durch Aether gefällt, die wässrige scheidet bei langem Stehen, oder beim Sieden alles Eisenoxyd mit Zucker verbunden, aber nicht mehr löslich, aus. Alkalien und neutrale Salze zersetzen die Lösung nicht, wohl aber Säuren und saure Salze.

Die so erhaltene Verbindung fand Siebert der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ,  $2\text{FeO}_3$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ , =  $\text{Fe}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{11})(\text{OH})_2$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt, Gerhard fand darin aber stets über 1 Proc. Ammoniak, das beim Trocknen fortging, in Folge dessen löste es sich nicht mehr in Wasser, nur in alkalihaltigem Wasser und beim Neutralisiren letzterer Lösung mit Säure schied Eisenhydroxyd aus. Möglich ist es, dass Ammoniak, resp. in dem nach der Pharm. germ. be-



reiteten Eisensaccharat Natron ein wesentlicher Bestandtheil ist, Köhler und Hornemann halten freilich den Niederschlag, welcher aus der mit Zuckersyrup und Natronlauge gemischten Eisenchloridlösung durch heisses Wasser gefällt wird nur für lösliches Eisenhydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$ .

Eisenzucker und Eisensyrup werden als diätetische Mittel viel angewandt, zumal sie sich sehr angenehm nehmen lassen.

Eisenglycerinat. Wie Zucker verhindert Glycerin die Fällung des Eisenhydroxyds durch Alkalien aus Eisensalzlösungen. Ersetzt man den in der Pharm. germ. vorgeschriebenen Zuckersyrup und das Zuckerpulver durch Glycerin, so erhält man ein Eisenglycerinat, das den Syrupus ferri oxydati solubilis bei sonst gleichem Verhalten an Haltbarkeit übertrifft, das Abdampfen muss nur bis zur Extractconsistenz und so lange fortgesetzt werden, bis eine Probe sich vollständig klar in Wasser löst (E. Hoffmann).

Eisenalbuminat. Wie Zucker und Glycerin verhält sich das alkalisch reagirende Eiweiss gegen Eisensalzlösungen. Werden 10 Th. trockenes Eiereiweiss in 100 Th. Wasser gelöst, der durch Absetzen geklärten Lösung 2·4 Th. Eisenchloridlösung (1·48 spec. Gew.), mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt, zugesetzt, die Mischung schwach erwärmt und stark geschüttelt, mit 20 Th. 90-procentigem Weingeist und so viel Wasser gemengt, dass die Mischung 200 Th. beträgt, so hat man eine für den Gebrauch mit 4 Th. Wasser zu verdünnende Eisenalbuminatlösung, welche 0·033 Proc. Eisen enthält. Durch Eindampfen der Lösung in gelinder Wärme bis zur Syrupusconsistenz. Aufstreichen des Rückstandes auf Teller und Trocknen bei 40° wird das Albuminat in goldgelben Lamellen erhalten, die 3·34 Proc. Eisen enthalten. in warmem schwach salzsäurehaltigem Wasser löslich sind (Biel). — Oder: Es werden 10 g Eisenchloridlösung (1·48 spec. Gew.) mit Eiweiss von einem Ei gemischt: das rothbraune Coagulum wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen bis die Flüssigkeit klar abläuft. Dann wird der Rückstand in 500 cbcm Wasser, dem 12 Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, durch mehrtägiges Maceriren gelöst. Diese stets frisch darzustellende Lösung enthält 0·028 bis 0·056 g Eisen je nach der Grösse des Eies als Albuminat, dies selbst 2·8 Proc. Eisen (Frieser). Wird mit Erfolg als Medicament gegen Chlorose und rhachitische Affectionen verwendet.

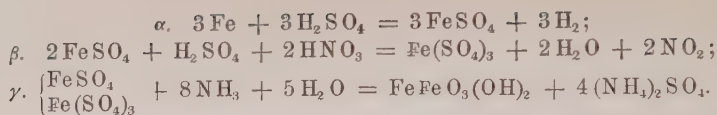
Eisenoxyduloxyd,  $\text{FeFeO}_4$ , =  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeO}_3$ , =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ist öfter in Meteoreisen gefunden, kommt als Mineral Magnet-eisenstein oder Magneteisenerz genannt nicht selten vor (S. 632). Der Magneteisenstein bildet eisenschwarze, reguläre Hexaëder und Octaëder, auch Zwillingsformen finden sich, meistens aber kommt er in derben, körnigen, dichten Massen von 4·9 bis 5·2 spec. Gew. vor, ist metallglänzend, undurchsichtig, zeigt muschligen Bruch, giebt schwarzen Strich und ist sehr magnetisch. Der beim Erhitzen von Eisen an der Luft entstehende und beim Hämmern des glühenden Eisens abspringende Eisenhammerschlag, welchen Dioskorides *σκαρλα σιδήρον*, Plinius squama ferri nannte, ist gleichfalls ein Eisenoxyduloxyd, aber keine homogene Verbindung, sondern ist meistens aussen oxydreicher als innen, inwendig sogar oft noch eisenhaltig. Künstlich wird es erhalten beim Verbrennen von



Eisen in Sauerstoff; beim Glühen von Eisen in Wasserdampf ( $3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O} = \text{FeFeO}_4 + 4 \text{ H}_2$ ); beim Glühen von Spath-eisenstein bei Luftabschluss ( $3 \text{ FeCO}_3 = \text{FeFeO}_4 + 2 \text{ CO}_2 + \text{CO}$ ) (Krämer); beim Schmelzen von Eisenchlorür mit calcinirter Soda in schwacher Glühhitze und Ausziehen der Schmelze mit Wasser (Liebig und Wöhler), beim Glühen von Eisenchlorür in Wasserdampf (S. 659), beim Erhitzen von Eisenvitriol mit Calciumchlorid in bedecktem Tiegel (Kuhlmann), oder von Eisenoxydphosphat mit 4 Th. Natriumsulfat (Debray). Es ist gewöhnlich eine dichte, krystallinische, schwarze, sehr harte und magnetische Masse, die beim Glühen an der Luft zu Oxyd verbrennt.

Eisenhydroxyduloxyd,  $\text{FeFeO}_3(\text{OH})_2$ ,  $= \text{FeO}, \text{FeO}_2(\text{OH})_2$ . Es bildet sich zuweilen beim Rosten des Eisens, auch bei theilweiser Reduction von Eisenhydroxyd, oder theilweiser Oxydation von Eisenhydroxydul. Mit wechselnden Mengen Eisen gemengt ist es der früher nach Lemery's Angaben dargestellte, in der Medicin gebrauchte Eisenmohr, Aethiops martis (S. 682). Da dieser weder nach Lemery's noch nach Anderer Angaben von gleicher Beschaffenheit zu erhalten war, so wurde statt seiner allmählig ein wenigstens constant zusammengesetztes Präparat angewendet, Eisenhydroxyduloxyd, welches Wöhler aus einer gemischten Lösung von gleichen Molekülen Eisenoxydul- und Eisenoxysulfat durch Ammoniak fällen lehrte. Dies vor einigen Jahren in der vom Norddeutschen Apothekerverein herausgegebenen Pharm. germ. aufgenommene Präparat hiess

Ferrum oxydulato-oxydatum (Aethiops martialis hy-draticus Wöhleri), wurde in folgender Weise dargestellt: Es wurden 6 Th. Eisenfeile in einem Glaskolben mit einem erkalteten Gemisch von 6 Th. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser übergossen, erwärmt, die Lösung nach Aufhören der Gasentwicklung filtrirt ( $\alpha$ ). Dann wurden  $\frac{2}{3}$  Th. dieser Eisenoxydulsulfatlösung mit 2 Th. Schwefelsäure vermischte in einer Porcellanschale durch Verdampfen etwas concentrirt und dazu so lange tropfenweis Salpetersäure gesetzt, bis die Lösung nur Oxydsalz enthielt ( $\beta$ ). Sie wurde zur Entfernung freier Säure zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Wasser und dem zurückgebliebenen  $\frac{1}{3}$  Th. Eisenoxydulsulfatlösung gemischt unter Umrühren in 30 Th. Ammoniaklösung ( $= 10 \text{ Proc. NH}_3$ ) gegossen, das in der ammoniakalischen Mischung ausgeschiedene Eisenhydroxyduloxyd durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen, schliesslich auf porösen Thonplatten getrocknet und fein zerrieben ( $\gamma$ ):



Das Eisenhydroxyduloxyd bildet nach dem Trocknen braunschwarze, spröde, sehr magnetische Stücke, die beim Zerreiben ein schwarzes bis braunschwarzes Pulver geben. Es wird beim Erhitzen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme Eisenoxyd, ist in Wasser unlöslich, in Säuren löslich. Letztere Lösungen geben Reactionen auf Eisenoxydulsalze und Eisenoxysalze.

Oxysalze des Eisens. Sowohl das Oxydul als das Oxyd des Eisens bildet mit Oxysäuren Salze, von denen die des Oxyduls Eisenoxydulsalze oder Ferrosalze, die des Oxyds Eisenoxysalze oder Ferrisalze heissen. In den ersteren ist für 2 Hydroxylwasserstoffatome der Säuren ein zweiwerthiges Eisenatom, Fe, eingetreten, in den letzteren für 6 Hydroxylwasserstoffatome von mehreren Molekülen einer Säure ein sechswerthiges Elementradikal Eisen,  $\text{Fe}_6 = \text{Fe}_2$ . Beide Salze unterscheiden sich durch verschiedene Reactionen von einander (S. 649). Ausserdem bildet das Eisenhydroxyduloxyd nach Lefort mit Säuren eigenthümliche Salze, die beim Verdampfen der Lösungen neben Schwefelsäure erhalten werden, sich aber schon beim Erwärmen der Lösungen auf 60 bis 70° in ein Gemenge von Oxydul- und Oxydsalzen zersetzen.

1) Eisenoxydulsalze, Ferrosalze. Sie bilden sich beim Lösen von Eisen, Eisensulfür und Eisenoxydulcarbonat in verdünnten wässrigen Säuren, wenn diese nicht oxydirend wirken, z. B. in verdünnter Schwefelsäure, ferner beim Einwirken von reducirend wirkenden Stoffen, wie Wasserstoff in statu nascendi, Eisen, Zink, Schwefeldioxyd u. a. auf Eisenoxyd-salzlösungen (S. 651); in Wasser unlösliche Salze entstehen durch Wechselwirkung zwischen löslichen und den Alkalisalzen der betreffenden Säuren. Meistens sind sie krystallisirbar, mit den Salzen der Magnesiumgruppe isomorph, die wasserfreien weiss, die wasserhaltigen blass bläulichgrün, alle in Wasser löslichen schmecken süsslich, tintenartig, ihre Lösungen reagiren neutral; sie sind leicht oxydirbar, gehen namentlich wenn feucht oder gelöst an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in basische Oxydsalze über; Salze mit in der Hitze flüchtigen Säuren verlieren diese beim Glühen, es hinterbleibt Oxyd oder Oxyduloxyd. Von Eisenoxydulsalzen unorganischer Oxysäuren finden in der Pharmacie die folgenden Verwendung:

Eisenoxydulsulfat (Schwefelsaures Eisenoxydul, Ferrosulfat)  $\text{FeSO}_4 = \text{O}_2\text{Fe}.\text{SO}_2$ , krystallisirt  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ .

Dies unter dem Namen Eisenvitriol lange bekannte, früher oft mit Kupfervitriol, selbst mit Grünspan verwechselte Salz (S. 573) ist, wenn auch nicht rein, schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen, unter anderen von den Römern zur Bereitung einer Lederschwärze, atramentum sutorium, gebraucht worden. Geber scheint es im 8. Jahrh. gekannt zu haben, Basilius Valentinus beschrieb im 16. Jahrh. seine Gewinnung durch Lösen von Eisen in Schwefelsäure, durch Calciniren einer Mischung von Eisen und Schwefel und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Agricola kannte seine Gewinnung aus Schwefelkiesen und wusste, dass einige derselben in Gegenwart von Wasser und Luft von selbst verwitterten, andere erst vorher gelinde geröstet werden mussten, bevor Wasser ihnen Vitriol entzog. Schon zu Ende des 17. Jahrh. war auch bekannt, dass kupferreiche Eisenvitriole mittelst Eisens gereinigt werden konnten, aus ihren Lösungen durch Eisen das Kupfer gefällt werde.

Der in der Natur als Mineral vorkommende Eisenvitriol heisst Melanterit; er findet sich als neueres Erzeugniss aus Schwefelkies im Rammelsberg bei Goslar, bei Fahlun in Schweden, Bodenmais in Baiern, ist selten deutlich krystallisirt, kommt meistens in stalaktitischen, traubigen, nierförmigen, lauch- bis berggrünen Massen vor; er hat 1·8 bis 1·9 spec. Gewicht, schmeckt süsslich-herbe, schmilzt beim Erhitzen erst in seinem Krystallwasser und hinterlässt schliesslich unter Verlust von Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd rothes Eisenoxyd. Die Bildung des Eisenvitriols bei der Verwitterung von Schwefelkies erklärt sein häufiges Vorkommen in Grubenwässern.

Künstlich ist Eisenoxydulsulfat beim Verdampfen einer Lösung von Eisen in Schwefelsäure zu gewinnen, es entsteht beim Einwirken heisser concentrirter Säure auf Eisen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ( $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ); es geht in Lösung bei der Darstellung von Wasserstoffsulfidgas aus Eisensulfür ( $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ ), kann als Nebenproduct durch Verdampfen der erhaltenen Lösung gewonnen werden; es bildet sich ferner bei der Oxydation von gefällttem feuchten Eisensulfür an der Luft, bei der Reduction von Eisenoxydulsulfatlösung durch Schwefeldioxyd, Eisen (S. 651), beim Zersetzen von Kupfersulfatlösung durch Eisen (S. 551) u. s. w.

In der Pharm. germ. ist Eisenoxydulsulfat aufgenommen als

1) Eisenvitriol, *Ferrum sulfuricum crudum* (Grüner Vitriol, Vitriolum martis),  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ , er wird in

## Vitriolsiedereien aus Eisen, Schwefelkiesen und Grubenwässern dargestellt:

a) Aus Eisen. Nach dem englischen Verfahren in den Bleikammern dargestellte Schwefelsäure von 1·5 spec. Gew., sog. Kammersäure (I. 398), auch Schwefelsäure, welche in chemischen Fabriken zum Trocknen von Gasen, zur Aetherbereitung, Reinigung von Petroleum u. a. Zwecken bereits angewandt worden ist, wird mit Wasser bis zu 1·15 spec. Gew. verdünnt, in bleiernen Pfannen erwärmt und mit Eisenabfällen, Weissblechschnitzeln, eisenhaltigen Rückständen von der Reduction des Nitrobenzols zu Anilin zusammengebracht und so lange damit mässig erwärmt, bis sich das Eisen nicht mehr als Oxydulsulfat unter Entwicklung stinkenden Wasserstoffgases löst (Process s. unten). Die durch Absetzen geklärte Lösung wird dann in Bleipfannen eingedampft und zur Krystallisation des Sulfats in hölzernen, innen mit Blei ausgelegten Kästen erkalten gelassen. Quer über diesen Kästen liegen durchlöchernte Holzleisten, von denen Stäbe herab in die concentrirte heisse Lösung eintauchen, damit um sie herum die Krystalle des Eisenvitriols sich ansetzen. Die so ausgeschiedenen Krystalle geben den Traubenvitriol, die am Boden und an den Wandungen abgeschiedenen sind minder rein; sämmtliche Krystallmassen werden an der Luft rasch getrocknet, die Mutterlaugen aber in die Lösungspfannen zurückgebracht und mit neuen Mengen Eisen und Schwefelsäure weiter verarbeitet.

b) Aus Schwefelkies. Bei der Verwitterung vieler Schwefelkiese,  $\text{FeS}_2$ , an der Luft gehen sie unter Sauerstoffaufnahme in Eisenoxydulsulfat und Eisenoxydsulfat über, die ihnen mit Wasser entzogen werden können. Im Rammelsberge bei Goslar hat man in alten Zeiten die abgebauten Grubenräume mit nicht schmelzwürdiger Gangart gefüllt, die hauptsächlich aus Schwefelkies bestand. Allmähig ist diese verwittert, eine feste, dichte Masse ist daraus geworden, welche die Bergleute „alter Mann“ nennen; schon seit langen Jahren wird sie losgebrochen, mit Wasser ausgezogen, die Lauge auf Eisenvitriol verarbeitet. Doch verwittern nicht alle Schwefelkiese gleich leicht.

Die rhombisch krystallisirenden Schwefelkiese (Markasit, Wasserkies, Speerkies) verwittern ohne weitere Vorbereitung an der Luft, man lässt sie in Haufen (Bühnen), auf Halden mit wasserdichter Sohle längere Zeit dem Einfluss der Atmosphäre ausgesetzt liegen, bald erfolgt eine Zerklüftung der Stücke, Krystallbüschel effloresciren, die Haufen bedecken sich mit weisser Vitriolmasse, die Oxydation erfolgt oft so rasch unter Wärmeentwicklung, dass sich die Haufen entzünden. Darnach werden sie mit Wasser ausgelaugt, oft geschieht das schon während des Verwitterns durch darauf fallenden Regen, die Laugen fließen in neben stehende Behälter ab, die Rückstände bleiben zu weiterer Verwitterung liegen u. s. w.

Die tesseral krystallisirenden Schwefelkiese (Pyrit) müssen für ihre Verwitterung durch Rösten in Flammöfen oder Haufen vorbereitet werden; dabei verbrennt ein Theil ihres Schwefels zu Schwefeldioxyd, bei Gegenwart von Basen entstehen Sulfate, ein Theil des Schwefelkieses wird schon oxydirt, Eisenoxydulsulfat und Eisenoxydsulfat entstehen, welche der Röstmasse mit Wasser entzogen werden. Die Röstmasse wird dann auf Halden gelegt der Luft ausgesetzt, wobei nun ihr Schwefelkies sich weiter oxydirt, die Verwitterung fortschreitet, endlich werden sie mit Wasser ausgelaugt.

Die wässrigen Auszüge der verwitterten, resp. gerösteten und verwitterten Schwefelkiese werden in der Regel mit Eisengranalien versetzt in Bleipfannen genügend verdampft und schliesslich nach dem Klären zur Krystallisation hingestellt. Mit dem Zusatz von Eisen zu den Auszügen beim Verdampfen be-



zweckt man eine Reinigung derselben. Die Schwefelkiese enthalten fast stets etwas Kupferkies, bei ihrem Verwittern und Rösten wird daraus Kupfersulfat, das neben Eisenoxydsulfat und Eisenoxydsulfat in Lösung geht. Durch das dem Auszug zugesetzte Eisen wird nun das gelöste Kupfersulfat unter Abscheidung von Kupfer in Eisenoxydsulfat umgewandelt ( $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ ), ebenso das Eisenoxydsulfat zu Oxydsulfat reducirt ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe} = 3\text{FeSO}_4$ ), und sollte auch freie Schwefelsäure in den Auszügen sein, wie es in Grubenwässern der Fall ist, die ja auch als wässrige Auszüge von verwitterten Kiesen anzusehen sind und auf Eisenvitriol verarbeitet werden, so wird auch diese mit dem Eisen Oxydsulfat geben.

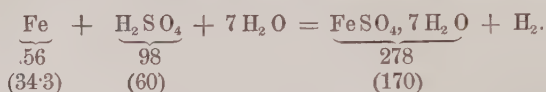
Häufig wird Eisenvitriol als Nebenproduct bei der Alaunfabrikation gewonnen. Die hier verarbeiteten Aluminiumerze enthalten fast stets Schwefelkies, welcher bei ihrem Verwittern und Rösten in Eisenoxydsulfat, basisches Eisenoxydsulfat und Schwefelsäure übergehen, letztere verwandelt Thon in Aluminiumsulfat. Die Auszüge solcher verwitterter und gerösteter Erze werden eine Zeit lang mit Eisen in Berührung gelassen, damit das gelöste Eisenoxydsulfat zu Eisenoxydsulfat reducirt wird, dies wird ausgeschieden, oder es krystallisirt nach dem Concentriren der Lösung vor dem Aluminiumsulfat aus (s. S. 289).

In Gegenden, wo durch Destillation von Schwefelkies Schwefel gewonnen wird (I. 355), lässt man die bleibenden Rückstände,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , verwittern und gewinnt aus ihnen durch Auslaugen Eisenvitriol. An Orten wo Spatheisenstein,  $\text{FeCO}_3$ , in grösserer Menge vorkommt wird auch dieser durch Lösen in Schwefelsäure in Oxydsulfat übergeführt ( $\text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) und dies aus der Lösung krystallisirt; an einigen Orten wird gepochte Eisenfrischschlacke und Puddelschlacke mit Schwefelsäure behandelt, aus solcher Lösung Eisenvitriol krystallisirt. Als Nebenproduct wird er bei der Gewinnung von Kupfer auf nassem Wege (S. 551) und von Kupfervitriol aus Kupferkies (S. 575) gewonnen.

Roher Eisenvitriol erscheint im Handel in unregelmässigen grünen Krystallstücken, zuweilen cylindrisch um einen Stab krystallisirt, die monoklinen Krystalle sind durchscheinend, schmecken zusammenziehend tintenartig, verwittern an der Luft nicht, aber überziehen sich, besonders wenn sie feucht sind, mit gelbem basischen Eisenoxydsulfat, in das sie zuletzt ganz übergehen. Da er oft mit Sulfaten anderer Metalle, namentlich des Kupfers, verunreinigt ist, so darf er nicht zu medicinischem Gebrauch dienen.

2) Reines schwefelsaures Eisenoxydul, Ferrum sulfuricum purum. Da sich aus einer Lösung von rohem Eisenvitriol durch Eisen wohl Eisenoxydsulfat und Kupfersulfat, aber nicht Zinksulfat und Manganoxydsulfat entfernen lässt, so ist es nicht vortheilhaft, aus rohem Sulfat das reine darzustellen, man stellt dies immer direct aus Eisen mittelst Schwefelsäure dar. In einem Glaskolben werden 40 Th. in Stücken zerbrochener Eisendraht mit einem Gemisch von 60 Th. Schwefelsäure und 200 Th. Wasser übergossen; das Ganze wird nach dem Aufhören stürmischer Gasentwicklung im Wasserbade erwärmt, und wenn auch dann eine Gasentwicklung nicht mehr

bemerkbar ist, die Sulfatlösung sogleich vom ungelöst gebliebenen Eisen in eine Porcellanschale abfiltrirt, in der sich 3 Th. Schwefelsäure mit 6 Th. Wasser gemischt befinden. Die im erkalteten Filtrat ausgeschiedenen Krystalldrusen werden sehr sorgfältig in erbsengrosse Stücke zerbrochen, auf einem Glastrichter gesammelt, mit kleinen Mengen Weingeist abgespült, auf Fliesspapier ausgebreitet, an der Luft bei nicht über 20° getrocknet und dann gleich in gut zu verschliessende Gläser gebracht:



Da die vorgeschriebene Menge Säure zum Lösen der vorgeschriebenen Menge Eisen nicht hinreicht, so verhütet ungelöst bleibendes Eisen die Bildung von Kupfersulfat aus etwa kupferhaltigen Eisenspänen, sowie die von Eisenoxysulfat. Es ist nicht einmal nöthig Eisen und Säure genau abzuwägen, wenn nur von ersterem ein Theil ungelöst bleibt. Man giesst dann die vom auskrystallisirten Salz getrennte Mutterlauge stets wieder auf das zurückgebliebene Eisen, setzt verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) dazu, bis es endlich bis auf einen kleinen Theil gelöst ist; die letzte Mutterlauge noch zur Krystallisation zu verdampfen ist kaum lohnend. Der Zusatz von Schwefelsäure zur heiss filtrirten Lösung verhindert die Oxydation des Eisenoxysulfats an der Luft für die Zeit ihrer Krystallisation, nothwendig muss aber das Filtrat sogleich in die Säure tropfen, denn würde letztere erst dem Gesamtmfiltrat zugesetzt, so hätte sich dies schon etwas oxydirt und die Säure verhinderte nur die Abscheidung von basischem Eisenoxysulfat, weil sie es als saures Sulfat löste. Das Zerkleinern der Sulfatkrystalle ist zur möglichsten Entfernung der Mutterlauge nothwendig, die in den Winkeln grosser Krystalldrusen nach dem Trocknen leicht zurückbleibt und schnelle Oxydation des Salzes, ein Ueberziehen desselben mit gelbem basischen Oxydsulfat veranlasst. Dann ist das Waschen des Salzes mit Weingeist dem mit Wasser vorzuziehen, weil beim Trocknen desselben hinterher ersterer rascher als letzteres verdunstet, unnöthig langes Liegen des Salzes an der Luft vermieden werden muss. Nur gut getrocknetes Salz bleibt lange an trockner Luft unverändert. Es ist daher wohl zu beachten, dass nach Biltz lufttrockener Eisenvitriol in gut verschlossenen Gefässen nach 1 bis 2 Wochen wieder feucht werden kann, in Folge des Austretens der zwischen den Lamellen der oberflächlich getrockneten Krystalle noch eingeschlossenen Mutterlauge mittelst Capillarität, dass

man daher die Krystalle wiederholt nachtrocknen muss, ehe man sie möglichst trocken erhält.

Gefällter Eisenvitriol. Um gleich von vorn herein kleine, gut abzuwaschende und leicht zu trocknende Eisenvitriolkrystalle zu gewinnen, lässt man die heisse concentrirte wässrige Lösung desselben gleich in ihr 1 bis 2-faches Volumen 90-procentigen Weingeist filtriren, letzterer wird dabei kreisend bewegt. Biltz lässt eine Lösung von 100 g gröblich krystallisirtem Eisenvitriol in einer Mischung von 20 g Schwefelsäure und 150 g heissem Wasser nach dem Erkalten in 250 g 90-procentigen Weingeist unter Umrühren giessen, das Rühren noch eine zeitlang fortsetzen. Dann lässt er den in der sauren Flüssigkeit entstandenen abgesetzten Krystallbrei auf einem mit Weingeist befeuchteten Filter sammeln, mit 90-procentigem Weingeist vollständig auswaschen, zwischen Fliesspapier auspressen und an der Luft bei nicht über 20° trocken, so dass das Salz Papier und Fingern nicht mehr anhängt.

Ein so gefälltes Eisenoxydulsulfat enthält wie aus Wasser krystallisirtes 7 Mol. Krystallwasser, ist an der Luft sehr haltbar. Nur wenn es mit absolutem Weingeist aus concentrirter Lösung gefällt worden ist, oder wenn es statt an der Luft unter einer Glocke neben Kalk getrocknet ist, enthält es weniger Krystallwasser.

Reiner Eisenvitriol bildet bläulichgrüne, durchscheinende, monokline Prismen, der gefällte ein schwach grünlichweisses krystallinisches Pulver von 1·899 spec. Gew. bei 4° (Joule und Playfair); er ist dimorph, krystallisirt in rhombischen Prismen, welche mit denen des Zinksulfats isomorph sind, wenn man einen Krystall des letzteren in eine concentrirte Eisenvitriollösung legt, krystallisirt aber triklin mit 5 Mol. Krystallwasser, wenn man statt des Zinksulfats einen Krystall von Kupfersulfat nimmt (Lecoq de Boisbaudran). Aus einer im Vacuum verdampfenden, freie Schwefelsäure enthaltenden Eisenvitriollösung krystallisirt der Eisenvitriol erst monoklin mit 7 Mol., später triklin wie Kupfervitriol mit 5 Mol., endlich tetragonal wie Manganoxydulsulfat mit 4 Mol. Krystallwasser. Er ist in 1·6 Th. kaltem, in 0·3 Th. siedendem Wasser löslich, nicht in Weingeist und Aether. 100 Th. Wasser lösen nach Brandes und Firnhaber

|         |     |     |     |     |  |
|---------|-----|-----|-----|-----|--|
| bei 10° | 15° | 33° | 60° | 84° | 100°   |
| 61      | 70  | 151 | 263 | 270 | 333 Th. FeSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O. |

Die blassgrünblaue Lösung von herbem, hinterher süsslich unangenehmem Geschmack röthet erst nach kurzer Zeit Lackmuspapier, erst nachdem sie sich an der Luft oxydirt hat. Die Producte dieses Oxydationsprocesses sind je nach der Concentration der Lösung und ihrer sich stetig ändernden Beschaffenheit verschieden, es entsteht erst neutrales Oxydsulfat, sogar freie Schwefelsäure, dann basisches Oxydsulfat, von denen letzteres zum Theil als braunrother Niederschlag aus der gelb und braunroth werdenden, immer auch noch Oxydsulfat enthaltenden Lö-

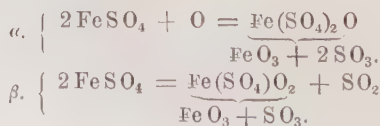
sung ausscheidet (Muck). Die Oxydation der Lösung an der Luft wird übrigens durch vorhandene freie Schwefelsäure verzögert (Biltz).

Eisenvitriollösung absorbiert begierig Stickoxydgas, die gesättigte dunkelbraune Lösung enthält auf 1 Mol. Eisenvitriol 1 Mol. Stickoxyd, beide in unverändertem Zustande; sie giebt das Gas im Vacuum, auch beim Erwärmen wieder ab, in letzterem Falle aber oxydirt ein Theil des Gases etwas Eisenoxydulsulfat zu Oxydsulfat und es entweicht Stickoxydulgaz (Carius). Die Verbindung des Eisenvitriols mit Stickoxyd färbt eine grosse Menge concentrirter Schwefelsäure, wenn sie kalt gehalten wird, purpurroth, auf welcher Erscheinung die Nachweisung von Salpetersäure und Nitraten (I. 474). auch von anderen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs beruht. Beim Erhitzen entfärbt sich aber die Lösung sogleich, unter Schwefeldioxydgasentwicklung fällt weisses Eisenoxysulfat nieder.

Natürlich wird das leicht oxydirbare Eisenoxysulfat sogleich, oft unter Temperaturerhöhung, in seiner Lösung durch Chlor, Salpetersäure, einer Mischung von Braunstein und Schwefelsäure, von Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt.

Krystallisirter Eisenvitriol verwittert in warmer Luft, verliert schon von 20° an bis 90° 6 Mol. Krystallwasser (= 38.3 Proc. Wasser); das in der Pharm. germ. aufgenommene

3) Entwässerte schwefelsaure Eisenoxysulfat, *Ferum sulfuricum siccum*, welches durch Erhitzen einer beliebigen Menge krystallisirten Salzes in einer Porcellanschale auf 100° dargestellt werden soll, wird ziemlich annähernd der Formel  $\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt sein. Es ist leicht aus dem mit Weingeist gefüllten Eisenvitriol bei langsam steigender Temperatur im Wasserbade, auch ohne Temperaturerhöhung beim Stehen neben Schwefelsäure, zu gewinnen, ist amorph, ein fast weisses Pulver, zieht aus feuchter Luft wieder 6 Mol. Wasser an, ist in Wasser langsam, aber klar löslich, verliert bei 280 bis 300° das letzte Molekül Wasser und wird wasserfreies Eisenoxysulfat,  $\text{FeSO}_4$ . Dies ist ein weisses, herbe schmeckendes Pulver von 2.84 spec. Gewicht (Filhol), das beim Erhitzen an der Luft in basisches Eisenoxysulfat, endlich beim Glühen in Eisenoxysulfat unter Entweichen von Schwefeltrioxyd übergeht ( $\alpha$ ), beim Erhitzen unter Luftabschluss aber unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in basisches Eisenoxysulfat übergeht, während Schwefeltrioxyd, theils dessen Zersetzungsproducte Schwefeldioxyd und Sauerstoff entweichen ( $\beta$ ):





Wird eine concentrirte wässrige Eisenvitriollösung mit dem 9-fachen ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure gemischt, so fällt Eisenoxydulpyrosulfat (Ferrodissulfat),  $\text{FeS}_2\text{O}_7 = \text{O}_2\text{Fe} \cdot \text{O}(\text{SO}_2)_2$ , das neutrale Salz der zweibasischen Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure (I. 392) als weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver nieder, das durch Wasser in Schwefelsäure und Eisenvitriol zersetzt wird (Bolas).

Wie die Sulfate des Magnesiums, Zinks, Kupfers bildet auch Eisenoxydulsulfat mit Alkalisulfaten Doppelsalze, welche aus gemeinschaftlicher Lösung gleicher Moleküle schön krystallisiren, z. B. Kaliumeisenoxydulsulfat,  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Natriumeisenoxydulsulfat,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Eins dieser Doppelsalze wird bei maassanalytischen Bestimmungen gebraucht, da es sich an der Luft nicht so leicht oxydirt als Eisenvitriol für sich, das ist das

Ammoniumeisenoxydulsulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Es werden 278 Th. krystallisirter Eisenvitriol und 132 Th. Ammoniumsulfat (= 1 Mol.:1 Mol.) für sich in Wasser gelöst, die Lösungen zusammen gegossen, zur Krystallisation verdampft, die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle auf einem Trichter gesammelt, mit etwas Wasser abgespült und auf Fliesspapier ausgebreitet an der Luft getrocknet. Die durch Umkrystallisiren zu reinigenden monoklinen Krystalle sind schwach bläulichgrün, durchscheinend, hart, haben 1.813 spec. Gewicht (Schiff), lösen sich schwerer in Wasser als Eisenvitriol, verwittern etwas über 100°, blähen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen auf, entwickeln Wasser, Ammoniak, Ammoniumsulfatdampf und hinterlassen eine weisse Masse. Giesst man die concentrirte warme Ammoniumsulfatlösung in die kalte concentrirte Eisenvitriollösung und rührt die Mischung bis zum Erkalten, so gewinnt man zwar kleine, aber sehr reine Krystalle, die zur Verwendung bei maassanalytischen Untersuchungen sehr geeignet sind.

Zu erkennen ist Eisenoxydulsulfat ausser an seinen physikalischen Eigenschaften an den Reactionen, welche seine wässrige Lösung auf Eisenoxydulsalze (S. 649) und Schwefelsäure (I. 407) giebt; seine Menge berechnet sich aus der des Eisenoxys, oder der des Bariumsulfats, welche aus einer gewogenen Menge des Salzes dargestellt wurden (S. 651 und I. 407): 100 Th. Eisenoxyd,  $\text{FeO}_3 = 47.5$  Th.  $\text{FeSO}_4$ , oder 86.87 Th.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 100 Th. Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4 = 65.23$  Th.  $\text{FeSO}_4$ , oder 119.31 Th.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Zu prüfen ist Eisenoxydulsulfat auf Eisenoxysulfat: Dies verräth sich durch grasgrüne Farbe des Salzes, dann durch rothe Färbung seiner wässrigen Lösung nach Zusatz von Kaliumsulfocyanat; da vorhandenes basisches Oxydsulfat in Wasser unlöslich ist, so ist es nöthig, wenn auch dies nachgewiesen werden soll, die Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Schwefelsäure zu mischen, dann mit Kaliumsulfocyanat zu prüfen; auf Kupfer-, Aluminium-, Zink- und Magnesiumsulfat: Aus der mit etwas Salzsäure vermischten wässrigen Lösung des Salzes darf Wasserstoffsulfid kein Kupfer-

sulfid fallen, aus der event. zu filtrirenden und mit Ammoniak neutralisirten Lösung fällt aber Ammoniumhydrosulfid schwarzes Eisensulfür, das abfiltrirt wird: Die abfiltrirte Lösung darf mit Natriumphosphat vermischt nicht durch ausfallendes Ammonmagnesiumphosphat getrübt werden; wohl aber muss die Lösung des Ammoniumhydrosulfidniederschlages in erwärmter verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von überschüssiger Natronlange Eisenhydroxyd ausscheiden, die von diesem abzufiltrirende Lösung darf dann weder mit Ammoniumchlorid versetzt weisses Aluminiumhydroxyd ausscheiden, noch hinterher event. filtrirt beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas weisses Zinksulfid.

Der rohe Eisenvitriol wird in der Technik und Industrie viel gebraucht; er dient als Desinfectionsmittel, zur Reinigung des Leuchtgases, wird in der Gärerei und Färberei gebraucht, ebenso zur Bereitung von Tinten, zur Desoxydation des Indigos, zur Fabrikation von rauchender Schwefelsäure, Berlinerblau, zur Kupfergewinnung (S. 551). Der reine Eisenvitriol dagegen wird in der Medicin innerlich gereicht, meistens in Form von Pillen mit Zusätzen, in der Pharmacie dient er zur Darstellung vieler Eisenpräparate, in der analytischen Chemie, ebenso wie sein Ammoniumdoppelsalz, namentlich bei maassanalytischen Untersuchungen als Reagens.

Eisenoxydulphosphat (Phosphorsaures Eisenoxydul, Ferrophosphat). Die dreibasische Phosphorsäure kann mehrere Eisenoxydulsalze bilden:

1) Eisenoxydulphosphat (Neutrales Eisenoxydulphosphat. Basisches Eisenoxydulphosphat),  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $= (\text{O}_2\text{Fe})_3(\text{PO})_2$ , krystallisirt  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Der in Cornwall und in Bodenmais in Baiern in kleinen monoklinen Prismen vorkommende Vivianit, ebenso die in der Nähe von Torfmooren, von Raseneisenstein z. B. bei Eckartsberga und Spandau vorkommende Blau-eisenerde sind durch theilweise Oxydation an der Luft blau bis blaugrün gefärbtes wasserhaltiges Eisenoxydulphosphat. Der Vivianit, von 2.58 bis 2.68 spec. Gew., blähet sich beim Erhitzen unter Wasserabgabe auf, schmilzt zu einer nach dem Erkalten bleigrauen, glänzenden, magnetischen Perle. Künstlich ist es in kleinen fast farblosen, an der Luft sich rasch bläuenden Krystallen zu erhalten, wenn Eisenvitriollösung mit überschüssigem Natriumphosphat gemischt, und der entstehende Niederschlag 8 Tage lang mit der Flüssigkeit bei 60 bis 80° digerirt wird (Debray).

2) Eisenoxydulhydrophosphat (Einfachsaures Eisenoxydulphosphat, Neutrales Eisenoxydulphosphat),  $\text{FeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $= \text{O}_2\text{Fe} \cdot \text{OH}(\text{PO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , will Debray beim Sieden von wässriger Phosphorsäure mit Eisen nach einiger Zeit aus der Lösung in kleinen, farblosen, an der Luft sich wenig bläuenden Nadeln erhalten haben. Erlenmeyer vermuthet, dass sie Eisenoxydphosphat mit etwas anhängender Oxydulsalzlösung gewesen sind.

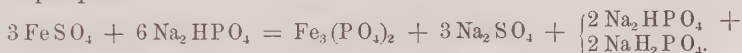
3) Eisenoxyduldihydrophosphat (Zweifachsaures Eisenoxydulphosphat, Saures Eisenoxydulphosphat),  $\text{FeH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $= \text{O}_2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{PO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ist 1878 von Erlenmeyer erhalten, als er im Wasserstoffgasstrome Eisen in doppelt soviel 48-procentiger Phosphorsäure löste, als zur Bildung des Salzes nöthig war (1:15), die Lösung im Wasserstoffgasstrome verdampfte, das krystallinisch ausscheidende Salz in einer Wasserstoffgasatmosphäre mit Aether schüttelte, auswusch und von Säure befreiet im Wasserstoffgasstrome trocknete. Weisses Krystallmehl, das sich an der Luft ungemein rasch ver-

ändert, erst teigig zusammenbackt, blaugrau, dann fest, spröde, schwach röthlich-weiss wird, in ein Eisenoxydulphosphat,  $\text{FeH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , übergeht. Es löst sich in Wasser, oxydirt sich dabei aber sofort, dagegen ist es in Weingeist unlöslich, wird aber bei 5-stündigem Kochen damit blaues Eisenoxydulphosphat,  $\text{Fe}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_7 \cdot 12\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

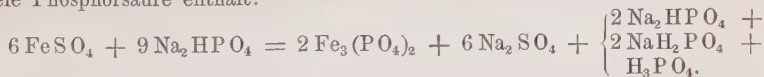
Das in der Pharm. germ. aufgenommene Salz,

Phosphorsaures Eisenoxydul, *Ferrum phosphoricum*, ist der Hauptsache nach neutrales Eisenoxydulphosphat,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , mit mehr oder weniger Wasser und etwas Eisenoxydulphosphat. Es soll durch Mischen einer Lösung von 3 Th. Eisenvitriol in 18 Th. Wasser mit einer solchen von 4 Th. Natriumphosphat in 16 Th. Wasser als Niederschlag gewonnen, dieser sogleich auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, bei einer  $25^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und zerrieben werden.

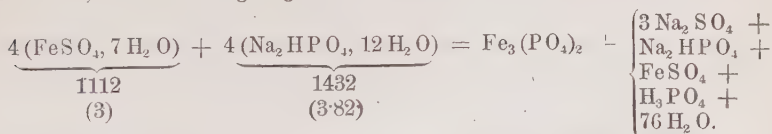
Bei dem Mischen von Eisenvitriollösung mit Natriumphosphatlösung ist das niederfallende Eisenoxydulphosphat immer dasselbe,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , doch ist der Zersetzungsprocess verschieden, von den Mengenverhältnissen der einwirkenden Salze abhängig. Wirken auf 1 Mol. Eisenvitriol 2 Mol. Natriumphosphat, so wird alles Eisen als Oxydulphosphat gefällt, das Filtrat reagirt fast neutral, enthält neben Natriumsulfat und Natriumphosphat nur saures Natriumphosphat:



Beim Einwirken von 1.5 Mol. Natriumphosphat auf 1 Mol. Eisenvitriol wird alles Eisen als Oxydulphosphat gefällt, das Filtrat reagirt sauer, weil es neben Natriumsulfat und Natriumphosphat auch saures Natriumphosphat und freie Phosphorsäure enthält:



Wirken gleiche Moleküle der beiden Salze auf einander ein, wie es die Pharm. germ. verlangt, so wird nicht alles Eisen als Oxydulphosphat gefällt, das Filtrat reagirt sauer und enthält neben Natriumsulfat und Natriumphosphat auch Phosphorsäure, welche die Zersetzung des gleichzeitig gelöst bleibenden Eisenvitriols, trotz des noch unzersetzt in Lösung befindlichen Natriumphosphats verhindert, die Zersetzung folgt etwa nach der Gleichung



Das weisse Eisenoxydulphosphat wird schon beim Auswaschen und Trocknen durch Oxydation an der Luft bläulich-grau, was um so auffallender ist, als die Eisenoxydulphosphate stets gelb sind, vielleicht entsteht ein noch nicht gekanntes Oxyduloxysalz. Es ist amorph, geschmack- und geruchlos, in Wasser und Weingeist unlöslich, wird bei anhaltendem Kochen

mit Wasser allmählig grün, giebt mit warmer Salzsäure wegen eines Oxydgehalts goldgelbe, mit Phosphorsäure farblose Lösung. Beim Erhitzen verliert es unter Aufblähen Wasser, wird grau, endlich roth; kochende Natronlauge verwandelt es in roth-braunes Eisenhydroxyduloxyd, Natriumphosphat wird gelöst.

Zu erkennen ist Eisenoxydulphosphat an den Reactionen, welche seine salzsaure Lösung auf Eisenoxydulsalz (S. 649) und mit Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure (I. 523) giebt; zu prüfen ist es auf Oxydphosphat: Dies veranlasst blauschwarze Färbung seiner salzsauren Lösung durch Gerbsäure; auf freie Phosphorsäure: Sie verräth sich durch saure Reaction seines wässrigen Auszuges; auf Natriumphosphat, Natriumsulfat: Sie würden beim Verdampfen des heiss bereiteten wässrigen Auszuges hinterbleiben, eine nicht leuchtende Gasflamme gelb färben, in ihrer wässrigen Lösung wäre mit Silbernitratlösung Salzsäure und Phosphorsäure zu erkennen.

Eisenoxydulcarbonat (Ferrocarbonat),  $\text{FeCO}_3$ , =  $\text{O}_2\text{Fe.CO}$ , kommt als Mineral Spatheisenstein oder Eisen-spath genannt nicht selten vor, ist aber nie reines Carbonat, sondern gewöhnlich mit den isomorphen Carbonaten des Mangans, Calciums und Magnesiums vereinigt (S. 633); die meisten Spatheisensteine sind so manganreich, dass ihre Zusammensetzung durch die Formel  $\text{MnCO}_3$ , 5 bis 6  $\text{FeCO}_3$  ausgedrückt werden kann. Er krystallisirt rhomboëdrisch, ist derb, dicht, gelblichgrau bis gelbbraun, durchscheinend, hat 3·8 spec. Gew., er decrepitiert beim Erhitzen, schmilzt nicht in der Löthrohrflamme, schwärzt sich aber, wird magnetisch unter Verlust von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Er oxydirt sich nur langsam an der Luft, wird oberflächlich dunkelbraun, verwittert unter Verlust seines Glanzes zu Brauneisenstein, behält dabei oft seine Form bei. Er ist in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich, von Hauer fand in 100 Th. mit Kohlensäure gesättigtem Wasser 0·091 Th. Carbonat gelöst, in natürlich vorkommenden kohlensäurereichen Mineralwässern ist selten so viel (S. 634).

Künstlich ist Eisenoxydulcarbonat von Sénarmont in mikroskopischen grauweissen Rhomboëdern bei 12 bis 36-stündigem Erhitzen einer Eisenvitriollösung mit Natriumhydrocarbonat auf 150° und höher erhalten worden ( $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{FeCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ ).

Wasserhaltiges Eisenoxydulcarbonat,  $\text{FeCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich als weisser, flockiger, amorpher Niederschlag beim Mischen von Lösungen von Eisenvitriol mit Alkalicarbonaten bei Luftabschluss aus ( $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ), aber es oxydirt sich rasch an der Luft unter Abgabe von Kohlendioxyd und Aufnahme von Sauerstoff und wird in Folge dessen schmutzig graugrün, endlich



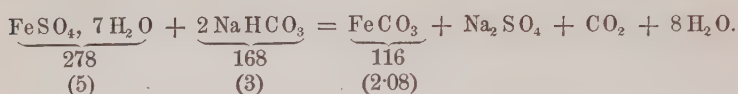
gelbes Hydroxyd. Es kann daher nur rein erhalten werden, wenn nicht nur die Lösungen des Eisen- und Alkalisalzes, sondern auch das zu seinem Auswaschen anzuwendende Wasser luftfrei sind und der Niederschlag in einer Kohlendioxydgasatmosphäre gesammelt und getrocknet wird. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Weingeist unlöslich, aber in kohlenensäurehaltigem Wasser als Hydrocarbonat löslich; letztere farblose Lösung schmeckt tintenähnlich, scheidet beim Sieden Eisenhydroxyduloxyd aus, ebenso beim Stehen an der Luft. Beim Glühen wird es unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd magnetisches Eisenoxyd (Malaguti).

Eisenoxydulcarbonat macht einen Hauptbestandtheil der Blaud'schen und Vallet'schen Pillen aus, zu deren Anfertigung gleiche Theile entwässertes Eisenoxydulsulfat und Kaliumcarbonat gemengt zur Pillenmasse angestossen werden, in der sich allmählig das Eisenoxydulcarbonat erzeugt und vor Luftzutritt geschützt auch lange erhält. Eisenoxydulcarbonat war neben Eisenhydroxyd in dem früher nach einigen Pharmakopoeen durch Fällen von Eisenvitriollösung mit Alkalicarbonat dargestelltem, vor Luftzutritt nicht geschütztem *Ferrum oxydatum fuscum*.

Die Oxydation des Eisenoxydulcarbonats an der Luft wird verzögert, wenn ihm in noch feuchtem Zustande Zucker zuge-mischt, und das Gemisch bei gelinder Wärme getrocknet wird. Das Carbonat geht dabei keine chemische Verbindung mit dem Zucker ein wie das Eisenhydroxyd, es mischt sich damit nur, aber der Zucker löst sich zum Syrup und dieser umhüllt das Carbonat wie nach dem Trocknen der Zucker, so dass die Luft nicht darauf einwirken kann. Es haben zuerst Becker und Klauer 1835 auf die Haltbarkeit eines solchen zuckerhaltigen Carbonats aufmerksam gemacht, bald ist es in den Arzneischatz aufgenommen und ein beliebtes Medicament geworden. Die Pharm. germ. nennt es

Zuckerhaltiges kohlen-saures Eisenoxydul, *Fer-rum carbonicum saccharatum*. Es ist ein mit Zucker und etwas Eisenhydroxyd gemengtes Eisenoxydulcarbonat. 5 Th. reines Eisenoxydulsulfat werden in 20 Th. heissem Wasser ge-löst, die Lösung wird in einen enghalsigen Glaskolben gegossen, in dem sich bereits eine Lösung von 4 Th. Natriumhydrocar-bonat in 50 Th. warmem Wasser befindet, der Glaskolben mit siedendem Wasser ganz gefüllt und zwei Stunden hin-gestellt. Die über dem grünweissen gefällten Carbonat befind-liche Flüssigkeit wird dann abgehoben, der Niederschlag in gleicher Weise mit warmem ausgekochten Wasser durch Decan-

tiren ausgewaschen, bis in dem Waschwasser mittelst Bariumchlorids kein Natriumsulfat mehr nachzuweisen ist; endlich wird er als dünner Brei auf einem Colatorium gesammelt, abgepresst, sogleich mit 8 Th. Zuckerpulver in einer Porcellanschale gemengt, im Wasserbade zur Trockne abgedampft und zu Pulver zerrieben:



Besser wie neutrales Natriumcarbonat wird zur Fällung des Eisenoxydulcarbonats Natriumhydrocarbonat in 50 bis 60° warmer Lösung genommen und diese zur heissen Eisenvitriollösung gesetzt, denn dabei entwickelt sich reichlich Kohlendioxydgas, welches bei Anwendung von Natriumcarbonat nicht entstände; es verdrängt alle Luft aus dem Glaskolben, so dass sie auf den entstehenden Eisenoxydulcarbonatniederschlag nicht oxydirend einwirken kann, und bleibt doch in der heissen Mischung nicht gelöst, so dass sie irgend nennenswerthe Mengen Eisenoxydulcarbonats lösen könnte. Die Gleichung zeigt, dass in der Vorschrift ein Ueberschuss von Natriumhydrocarbonat genommen wird, das ist auch nothwendig, allein er ist zu gross, statt 4 Th. dürften 3·5 Th. ausreichen. Wird der engalsige Glaskolben nach der Fällung ganz mit warmem, ausgekochten Wasser gefüllt, auch nach dem Decantiren der Flüssigkeit vom Niederschlag sogleich wieder mit warmem Wasser angefüllt und so noch mehrere Male verfahren, so kommt der Niederschlag kaum mit der Luft in Berührung, oxydirt sich kaum und bleibt leidlich weiss. Wird er dann schnell auf ein Colatorium gebracht, abgepresst und zugleich mit Zucker vermischt in einer Porcellanschale unter mässigem Umrühren zur Trockne gebracht, so wird nur sehr wenig oxydirt. Die Pharm. germ. gestattet sehr geringe Trübung des Waschwassers durch Bariumchlorid, verzichtet also auf vollständige Entfernung des Natriumsulfats, um das Carbonat durch zu langes Auswaschen vor Oxydation zu bewahren.

Das Präparat ist trotz aller Vorsicht in Bezug auf Abhaltung der Luft bei seiner Bereitung nie weiss, sondern nur graugrün zu erhalten, es schmeckt süß, ist geruchlos, in Wasser löst sich nur sein Zucker, beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren löst es sich unter Kohlendioxydgasentwicklung, beim Erhitzen riecht es nach Caramel, verbrennt und hinterlässt nach dem Verbrennen der Kohle braunes Eisenoxyduloxyd. Es enthält der Rechnung nach 20 Proc. Eisenoxydulcarbonat.

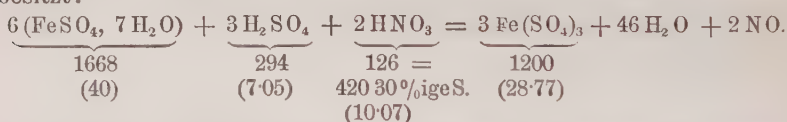
Zu erkennen ist das zuckerhaltige Eisenoxydulcarbonat an der Kohlendioxydgasentwicklung bei seinem Uebergießen mit verdünnten Säuren, am Zurückbleiben von Zuckersyrup beim Verdampfen seines wässrigen Auszuges mit Wasser. an den Reactionen, welche seine salzsaure Lösung auf Eisenoxydulsalze giebt, jedoch unter Berücksichtigung, dass der gelöste Zucker das Eintreffen gewisser Reactionen verhindert (S. 651). Zu prüfen ist es auf richtigen Gehalt an Eisenoxydulcarbonat: Es muss nach dem Bd. I. 731 angegebenen Verfahren geprüft bei 20 Proc. wasserfreiem Carbonat 7.58 Proc. Kohlendioxydgas entwickeln, doch ist zu berücksichtigen, dass einerseits entstandenes Eisenhydroxyd die Menge des Kohlendioxyds verringert, andererseits das Carbonat wasserhaltig ist, dadurch die entwickelte Menge Kohlendioxyd geringer sein muss; auf Eisenhydroxyd: Die Anwesenheit desselben verräth die braune Farbe des Präparats, auch die Schwärzung seiner Lösung in verdünnter Schwefelsäure durch Gerbsäure; auf Natriumcarbonat: Der wässrige Auszug darf nicht alkalisch reagieren; auf Natriumsulfat: Der wässrige Auszug darf mit Bariumchlorid, auch nach dem Ansäuern mit Salzsäure, keine Trübung durch entstandenes Bariumsulfat geben.

2) Eisenoxydsalze, Ferrisalze. Sie bilden sich beim Lösen von Eisen, Eisensulfür, Oxydulcarbonat, Oxyduloxyd und Hydroxyduloxyd in oxydirend wirkenden Säuren, z. B. in Salpetersäure, von Eisenoxyd und Eisenhydroxyd in verdünnten Säuren, krystallisirtes und geglühtes Oxyd lösen sich jedoch sehr langsam; sie bilden sich ferner beim Einwirken von Luft auf Oxydulsalze, beim Erhitzen von Oxydulsalzlösungen mit Salpetersäure, oder Kaliumchlorat und Salzsäure (S. 651); in Wasser unlösliche fallen aus Eisenoxydsalzlösungen auf Zusatz von Alkalisalzen der betreffenden Säuren. Sie sind schlecht krystallisirbar, die wasserfreien meistens weiss, die wasserhaltigen braun bis braungelb, die in Wasser löslichen schmecken tintenartig, zusammenziehend, ihre Lösungen röthen Lackmuspapier. Sie verlieren beim Abdampfen ihrer Lösung, und vollständig beim Glühen ihre Säure sofern sie flüchtig ist, verändern sich an der Luft nicht, werden aber beim Einwirken reducirend wirkender Stoffe auf ihre Lösungen, wie Wasserstoff in statu nascendi, Eisen, Zink, Schwefeldioxyd u. a. in Eisenoxydulsalze verwandelt (S. 651). Von Eisenoxydsalzen unorganischer Oxyssäuren finden in der Pharmacie folgende Verwendung:

Eisenoxydsulfat (Schwefelsaures Eisenoxyd, Ferrisulfat),  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ,  $= \text{O}_6\text{Fe}(\text{SO}_2)_3$ , ist das neutrale Salz der zweibasischen Schwefelsäure. Es wird gelöst erhalten beim Erwärmen von Eisenoxyd, oder -hydroxyd mit Schwefelsäure ( $\text{FeO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), ferner wenn Eisenvitriollösung der Luft ausgesetzt wird, ihr Oxydulsalz sich unter gleichzeitiger Abscheidung von basischem Sulfat oxydirt; es entsteht ohne Abscheidung des letzteren, wenn der Eisenvitriollösung vorher die Hälfte der Schwefelsäure zugesetzt war,

welche sie schon als Oxydulsalz enthält ( $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O} = \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ); besonders leicht bildet es sich, wenn die mit der angegebenen Menge Schwefelsäure vermischte Eisenvitriollösung mit Salpetersäure versetzt und erhitzt wird. In letzterer Weise lässt die Pharm. germ.

Flüssiges schwefelsaures Eisenoxyd, Liquor ferri sulfurici oxydati darstellen. Es sollen der mit 7 Th. Schwefelsäure vermischten und in einer Porcellanschale erwärmten Lösung von 40 Th. reinem Eisenvitriol in 40 Th. Wasser langsam 12 Th. oder so viel Salpetersäure (1·185 spec. Gewicht) zugetropft werden, dass eine herausgenommene Probe der Lösung mit Wasser verdünnt sich mit wenig Kaliumpermanganatlösung versetzt bleibend roth färbt, bis also alles Eisenoxydulsulfat in Oxydsulfat übergeführt ist. Darauf soll die Lösung abgedampft werden bis sie eine harzige Masse bildet. Diese von überschüssiger Salpetersäure befreiet wird in 40 Th. Wasser gelöst und die zu filtrirende Lösung noch soweit mit Wasser verdünnt, dass sie das spec. Gewicht 1·317 bis 1·319 besitzt:



Hierbei muss die Salpetersäure nur in kleinen Portionen zu der in einer geräumigen Porcellanschale befindlichen schwefelsäurehaltigen Eisenoxydulsulfatlösung gesetzt werden, da die Einwirkung jedesmal unter Aufwallen erfolgt, reichlich sich Stickoxydgas entwickelt, das sogleich aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxid entweicht. Anfangs wird das Stickoxydgas in der Lösung zurückgehalten, weil es sich mit Eisenoxydulsulfat verbindet, in Folge dessen färbt sich die Flüssigkeit braunroth; ist das aber nicht mehr der Fall, so prüft man eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit 20 Th. Wasser mit Kaliumpermanganatlösung oder rothem Blutlaugensalz, ob die Oxydation beendet ist: Unverändertes Oxydulsalz würde Kaliumpermanganatlösung entfärben, mit rothem Blutlaugensalz Turnbull's Blau geben. Ist das der Fall, so muss weiter Salpetersäure zugesetzt werden, bis eine abermalige Prüfung die vollständige Oxydation ergibt.

Es ist sehr zu empfehlen, einen grösseren Ueberschuss von Salpetersäure zu vermeiden, da er sich selbst durch wiederholtes Abdampfen der Lösung zur Trockne nur schwer entfernen lässt. Die von der Pharm. germ. vorgeschriebene Menge kann der Gleichung entsprechend auf 10·1 Th. ermässigt werden, wenn



man, ähnlich wie bei der Darstellung von Eisenchloridlösung, statt die Salpetersäure zur schwefelsäurehaltigen Eisenoxydsulfatlösung zu setzen, sie mit der berechneten Menge Schwefelsäure; die vorher mit etwa gleichviel Wasser verdünnt ist, mischt und in dies in einer Porcellanschale befindliche Säuregemisch die Eisenoxydsulfatlösung in kräftigem Strahl giesst. Sobald der letzte Tropfen der letzteren eingegossen ist, ist die Oxydation beendet; sollte eine Spur Salpetersäure überschüssig sein, so geht sie beim nachherigen Abdampfen der Lösung bis zur richtigen Concentration fort (C. Grote). Die Lösung braucht dann nicht erst bis zu einer harzigen Masse abgedampft zu werden, sondern nur bis zum verlangten spec. Gew., sie enthält 8 Proc. Eisen, = 11.4 Proc. Eisenoxyd als Sulfat, oder 28.77 Proc. Eisenoxydsulfat gelöst.

Eisenoxydsulfatlösung ist gelbbraun, in dünnen Schichten grünlichgelb, in dickeren röthlich, sie ist bei gewöhnlicher Temperatur weniger gefärbt als Eisenchloridlösung bei gleichem Eisengehalt, nimmt aber beim Erhitzen die Farbe der kalten Chloridlösung von gleicher Concentration an. Sie röthet Lackmus, schmeckt herbe zusammenziehend, tintenartig, giebt beim Verdampfen einen braungelben Syrup, aus dem sich bei längerem Stehen blassgelbe bis weisse Massen von undeutlich krystallinischem wasserhaltigem Eisenoxydsulfat ausscheiden. Ein solches ist wahrscheinlich der in geringer Menge bei Copiapo in Chile gefundene Coquimbit,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Bei weiterem Verdampfen aber geht dies in eine harzähnliche Masse über, die endlich schmutzig weisses wasserfreies Eisenoxydsulfat wird. Letzteres fällt als weisses Pulver aus concentrirter Sulfatlösung durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure nieder und wird nach dem Eintragen von wasserfreiem Eisenvitriol in siedende concentrirte Schwefelsäure beim Erkalten in kleinen Schuppen und rhombischen Octaëdern ausgeschieden ( $2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Hart, Ulrich). Das wasserfreie Sulfat ist etwas hygroskopisch, zerfliesst allmählig an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit, löst sich langsam in Wasser, auch in Weingeist. Bei starkem Erhitzen giebt es Schwefeltrioxydgas und Eisenoxyd hinterbleibt.

Das Eisenoxydsulfat bildet eine Anzahl von basischen Sulfaten. Beim Kochen einer verdünnten Lösung scheidet sie eins als dunkelpomeranzengelbes Pulver aus,  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{O}_2$ , ein anderes wird durch theilweise Fällung mit Alkalien und Ammoniak als gelber Niederschlag ausgeschieden,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; letzteres entsteht auch beim Stehen einer Eisenvitriollösung an der Luft, scheidet sich als gelber Schlamm, Vitriolschmand, aus Eisenvitriol enthaltenden Aluminiumsulfatlösungen bei der Alaunfabrikation aus (S. 290), und

findet sich in der Natur zuweilen durch Oxydation von Eisensulfiden gebildet als Vitriolocker in grünen bis schwarzen stalaktitischen Massen. Andere basische Oxydsulfate sind in geringer Menge bei Copiapo in Chile gefunden z. B. Copiapit,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$  in gelben Tafeln oder krystallinischen Schuppen, Styptinit,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2, 9 \text{ H}_2\text{O}$ , in gelbgrünen, faserigen Aggregaten, Fibroferrit,  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_3, 24 \text{ H}_2\text{O}$ .

Zu prüfen ist die Eisenoxysulfatlösung auf ihren Salzgehalt durch Bestimmung ihres spec. Gewichts oder ihres Eisengehalts, = 8 Proc., ferner auf Verunreinigungen und zwar auf Eisenoxydulsulfat: Wie oben angegeben mit Kaliumpermanganatlösung oder rothem Blutlaugensalz; auf basisches Oxydsulfat: Dies würde sich schon durch die rothe Farbe der Lösung zu erkennen geben, würde sich auch beim Mischen einer concentrirten Lösung mit 94-procentigem Weingeist, sowie bei einmaligem Aufkochen der Lösung ausscheiden; auf freie Säuren: Ihre Anwesenheit verräth eine hellere Farbe der Lösung, schon geringe Mengen Säuren veranlassen, dass eine 5 cm dicke Schicht derselben im durchfallenden Licht nicht mehr deutlich grüngelb erscheint; auf Salpetersäure, Stickstoffdioxid und salpetrige Säure: Bei ihrer Gegenwart wird die mit etwas Eisenpulver vermischte schwach erwärmte Lösung einen darüber gehaltenen Kaliumjodidkleisterpapierstreifen blau färben, grössere Mengen Salpetersäure sind beim Kochen der Lösung am Geruch zu erkennen oder an dem dabei sich entwickelnden rothen Stickstoffdioxidgas; auf Kupfer- und Zinksalze: Wie Eisenchloridlösung; auf Eisenchlorid: Die verdünnte Lösung darf durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Eisenoxysulfatlösung wird als Medicament verwendet, zur Darstellung anderer Eisenpräparate bereitet, sie soll zu etwa 500 g stets vorrätbig in Apotheken sein zur schleunigen Bereitung von Antidotum arsenici (I. 555). Eine Lösung von basischem Eisenoxysulfat von 1.45 spec. Gew.,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}$ , ist 1857 von Monsel als Haemostaticum und Adstringens empfohlen worden, welche durch Behandeln einer Eisenvitriollösung mit Salpetersäure und einer nicht ganz zur Bildung des neutralen Oxydsalzes hinreichenden Menge Schwefelsäure erhalten wird. Beim Dispensiren von Eisenoxysulfatlösung ist zu beachten, dass sie sich nicht mit Eiweiss- und Gummilösung mischen lässt, Eiweiss und Gummi aus ihren Lösungen fällt.

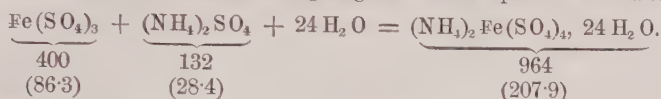
Eisenalaune. Mit den Sulfaten des Kaliums und Ammoniums, bis jetzt nicht mit Natriumsulfat, bildet Eisenoxysulfat Doppelsalze, sog. Eisenalaune, die wie alle Alaune aus gemeinschaftlicher Lösung beider Sulfate bei genügender Concentration in grossen Octaëdern mit 24 Mol. Krystallwasser auskrystallisiren (S. 286).

1) Kaliumeisenalaun (Schwefelsaures Eisenoxyd-Kalium, Ferrikaliumsulfat).  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3, 24 \text{ H}_2\text{O}$ . krystallisirt aus einer Mischung von 300 Th. Eisenoxysulfatlösung von 1.318 spec. Gew., = 86.3 Th.  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , und einer heissen wässrigen Lösung von 37.6 Th. Kaliumsulfat nach genügender Concentration durch Eindampfen und Erkalten auf etwa 0°. Die grossen octaëdrischen Krystalle sind blassviolett, lösen sich in 5 Th. kaltem Wasser, wobei letzteres dem Eisenoxysulfat Säure entzieht und ein basisches Salz in die braune Lösung geht (H. Rose). An der Luft überzieht er sich langsam mit weissem

Pulver, geht beim Erhitzen unter Wasserverlust in eine blassgelbe schwammige Masse über.

2) Ammoniumeisenalaun (Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammonium, Ferriammoniumsulfat),  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , ist in der Pharm. germ. aufgenommen als

Ammoniakalischer Eisenalaun, Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum, krystallisirt aus einer Mischung von 300 Th. Eisenoxysulfatlösung. = 86.3 Th.  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , und einer Lösung von 28.4 Th. Ammoniumsulfat in 100 Th. Wasser nach genügendem Abdampfen und Erkalten aus:



Die Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Wasser schnell abgewaschen und auf Fliesspapier ausgebreitet ohne Wärme an der Luft getrocknet. Sie sind gut ausgebildete, häufig durch Würffflächen abgestumpfte Octaëder, sind amethystfarbig und besonders schön violett, wenn sie aus saurer Lösung krystallisirt sind, sie lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser. Die herbe schmeckende, anfangs braungelbe Lösung wird allmählig roth, weil sich auch dieser Alaun wie der vorhergehende in basisches Sulfat zersetzt, das aus sehr verdünnter Lösung ausscheidet. Noch rascher aber erfolgt seine Zersetzung, wenn seine Lösung in 60 Th. Wasser anhaltend gekocht wird, oder die Krystalle, selbst in geschlossenen Gefässen, auf dem Wasserbade erhitzt in ihrem Krystallwasser schmelzen. Schwefelsäure und Salpetersäure entfärben seine Lösung fast ganz, beim Zutropfen von Kalilauge zur reinen Lösung löst sich das erst ausscheidende Eisenhydroxyd mit rother Farbe als basisches Sulfat wieder auf.

Zu erkennen ist der Ammoniumeisenalaun an seiner Farbe, Krystallform, an der Entwicklung von Ammoniakgas beim Uebergiessen mit Kaliumhydroxylösung, zugleich auch an den Reactionen, welche seine wässrige Lösung auf Eisenoxysalze und Schwefelsäure giebt. Zu prüfen ist er auf gewöhnlichen Ammoniumalaun: Wird aus seiner heissen wässrigen Lösung mit überschüssigem Natriumhydroxyd alles Eisen als Hydroxyd gefällt, so wird sich Ammoniakgas bemerkbar machen, das Filtrat darf aber auf Zusatz von nicht zu wenig Ammoniumchlorid selbst nach einiger Zeit kein weisses Aluminiumhydroxyd ausscheiden (S. 274), auch darf dies aus dem Filtrat nicht fallen, wenn es mit Salzsäure übersättigt und mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt wird.

Eisenoxydnitrat (Ferrinitrat),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wird zuweilen in der Pharmacie zur Gewinnung anderer Eisenpräparate dargestellt, entsteht beim Lösen von Eisen in warmer concentrirter Salpetersäure (S. 658), natürlich auch beim Einwirken der Säure auf Eisenoxyd und -hydroxyd. Wird die braune Lösung durch Verdampfen concentrirt, so scheidet sie auf Zusatz von Salpetersäure je nach deren Menge und der Concentration der Lösung entweder farblose, hexagonale Krystalle mit 12 Mol. Wasser aus (Hausmann), oder farblose, monokline Prismen mit 18 Mol. Wasser (Ordway). Diese Krystalle sind sehr hygroskopisch, geben mit Wasser eine braune Lösung, die beim Sieden drei unlösliche basische Ni-



trate ausscheidet (Scheurer-Kestner). Eisenoxydnitratlösung wird in Färbereien und Kattundruckereien als Beize gebraucht.

Eisenoxydphosphat. Es giebt mehrere Eisenoxydsalze der dreibasischen Phosphorsäure, ausserdem viele Combinationen derselben, auch basische Salze, von denen keins in der Medicin verwendet wird, einige zu erwähnen sind:

1) Eisenoxydphosphat, Triferriphosphat (Neutrales oder basisches Eisenoxydphosphat),  $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ , =  $\text{O}_6\text{Fe}(\text{PO})_2$ , krystallinisch  $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (nach Waine  $5\text{H}_2\text{O}$ ). Bildet sich bei der Oxydation einer Lösung von Eisen in 48-procentiger Phosphorsäure, also einer Eisenoxydulphosphatlösung (S. 700), an der Luft; es scheidet sich aus ihr im Exsiccator erst ein rosafarbiges, kryptokrystallinisches Pulver aus,  $\text{Fe}_2\text{H}_6(\text{PO}_4)_3$ , und aus der Mutterlauge von diesem nach einiger Zeit das Triferriphosphat als weisses krystallinisches Pulver; es entsteht, wenn Eisenhydroxyd in 48-procentige Phosphorsäure eingetragen wird, wobei klare Lösung erfolgt bis zu einem Punkt, bei dem sich das Hydroxyd nicht mehr löst sondern in weisses Triferriphosphat verwandelt; es scheidet sich als sandiges Pulver beim Eintragen von Monoferriphosphat in siedendes Wasser, oder beim Kochen von Monoferrri- und Monodiferriphosphaten mit Wasser aus (Erlenmeyer). Am einfachsten wird es aus Eisenchloridlösung mit überschüssiger Natriumphosphatlösung als Niederschlag gefällt, dieser wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet:



Dies Eisenoxydphosphat ist ein gelblichweisses, krystallinisches, luftbeständiges Pulver, das beim Erhitzen Wasser verliert, in Wasser und kalter Essigsäure unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren löslich ist. Eine Lösung desselben in verdünnter Phosphorsäure wurde früher als Liquor ferri phosphorici Schobelti in der Medicin gebraucht.

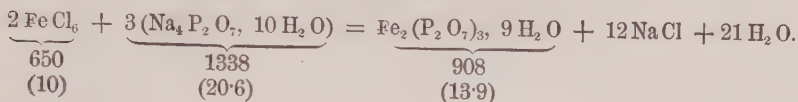
2) Eisenoxyddihydrophosphat. Monoferriphosphat (Saures oder zweifach saures Eisenoxydphosphat),  $\text{FeH}_{12}(\text{PO}_4)_6$ , =  $\text{O}_6\text{Fe}(\text{OH})_{12}(\text{PO})_6$ , wurde 1878 von Erlenmeyer bei raschem Verdampfen einer Lösung von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in 48-procentiger Phosphorsäure erhalten; verdampft man dagegen die Lösung langsam unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure, so bildet sich ein schon von Winckler 1831 erhaltenes Monodiferriphosphat,  $\text{FeH}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Monoferriphosphat ist ein rosarother, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehendes Krystallmehl, das an der Luft feucht wird und zu Monodiferriphosphat zerfliesst; beim Uebergiessen mit kaltem Wasser wird es schmutziggelbes Eisenoxydphosphat,  $\text{Fe}_4\text{H}_4(\text{PO}_4)_6$ , wird es in siedendes Wasser gegossen so geht es in Triferriphosphat über (Erlenmeyer). — Monodiferriphosphat bildet intensiv rosafarbene, kurze quadratische Prismen, die luftbeständig sind, gegen siedendes Wasser sich wie Monoferriphosphat verhalten (Erlenmeyer).

Einige basische Eisenoxydphosphate kommen in der Natur vor, sind häufig Bestandtheile des Brauneisensteins, wie der Grüneisenstein,  $\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ , der in lauch- bis schwarzgrünen derben Massen im Siegenen gefunden ist. Auch der Vivianit (S. 700) ist häufig theilweis oxydirt, ein aus ihm entstandenes basisches Eisenoxydphosphat ist der Beraunit von Zbirow in Böhmen, der noch die Form des ersteren besitzt.



Eisenoxydpyrophosphat (Pyrophosphorsaures Eisen-  
oxyd, Ferripyrophosphat),  $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , =  $(\text{O}_6\text{Fe})_2 \cdot \text{O}_3(\text{PO})_6$ ,  
krystallinisch  $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ . Es fällt beim Mischen einer  
wässrigen Lösung von 10 Th. sublimirtem Eisenchlorid mit  
einer wässrigen Lösung von 21 Th. Natriumpyrophosphat aus,  
wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet  
(Schwarzenberg):

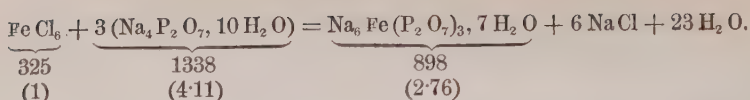


Es ist ein blassgelbes Pulver, wird beim Erhitzen erst  
dunkler, dann wieder heller, ist in Wasser und Essigsäure un-  
löslich, bleibt selbst bei mehrstündigem Kochen mit Wasser un-  
verändert, löst sich aber in Mineralsäuren, in Lösungen von  
Ammoniak, Natriumpyrophosphat und Eisenchlorid. Daher  
muss bei seiner Darstellung ganz säurefreie Eisenchloridlö-  
sung, und diese im richtigen Verhältniss zum Natriumpyro-  
phosphat genommen werden, freie Salzsäure würde auch die  
Bildung von Eisenoxydphosphat veranlassen. Zum Unter-  
schiede von Eisenoxydphosphat löst sich das Oxydpyrophosphat  
in Ammoniumcarbonatlösung farblos, jenes mit gelber Farbe  
(Schwarzenberg).

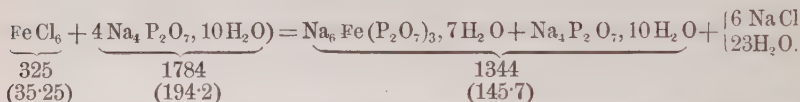
Beim Sieden einer sauren Eisenoxydpyrophosphatlösung  
scheidet sich eine allotropische Modification des Oxydpyrophos-  
phats als weisser, flockiger Niederschlag aus, welche sich da-  
durch vom eigentlichen Salz unterscheidet, dass sie sich in  
verdünnten Säuren und Lösungen von Natriumpyrophosphat  
und Eisenchlorid nicht löst, in Ammoniak ist sie dagegen auch  
löslich (Gladstone).

Die Lösung des Eisenoxydpyrophosphats in Natriumpyro-  
phosphatlösung, welche schon 1849 von Leras in der medici-  
nischen Praxis gebraucht wurde, enthält ein Doppelsalz beider  
Pyrophosphate, welches in Weingeist unlöslich ist, daher aus  
der Lösung durch Weingeist gefällt werden kann (Fleitmann  
und Henneberg):

Natriumeisenoxydpyrophosphat,  $\text{Na}_6\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_3, 7\text{H}_2\text{O}$ .  
Zu seiner Gewinnung ist es aber nicht nöthig erst Eisen-  
oxydpyrophosphat darzustellen und dies in Natriumpyrophosphat  
zu lösen, sondern es kann gleich, wie es auch die Pharm. germ.  
vorschreibt, durch Zusatz der berechneten Menge überschüssigen  
Natriumpyrophosphats zu einer Eisenchlorid- oder Eisenoxydsalz-  
lösung gebildet, und aus dieser Mischung durch Weingeist ge-  
fällt werden;



Nach der Pharm. germ. sollen in die Lösung von 200 Th. krystallisirtem Natriumpyrophosphat in 400 Th. Wasser 81 Th. Eisenchloridlösung von 1.48 spec. Gewicht (= 35.25 Th.  $\text{FeCl}_6$ ) nach dem Verdünnen mit 220 Th. Wasser nach und nach gegossen, darauf die grünliche Mischung mit 1000 Th. 90- bis 91-procentigem Weingeist gemischt werden. Das gefällte Doppelsalz soll gesammelt, mit wenig Weingeist abgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet werden. Der so gewonnene Niederschlag ist aber nicht das angegebene Doppelsalz allein, sondern nach Rieckher ein Gemenge desselben mit  $\frac{1}{2}$  bis 1 Mol. Natriumphosphat, da es mit einem grossen Ueberschuss von letzterem dargestellt wird. Den Process erläutert die Gleichung



Durch den Weingeist wird nicht nur das Natriumeisenoxydpyrophosphat, sondern auch das überschüssige Natriumpyrophosphat gefällt, beide Salze bleiben auch nach dem Abwaschen des Niederschlags mit Weingeist gemengt. Zur Gewinnung eines guten Präparates müssen alle Lösungen kalt sein, alle Operationen möglichst rasch bei niedriger Temperatur ausgeführt werden, denn bei der gelindesten Erwärmung geht der Niederschlag aus dem pulvrigen in einen scheinbar geschmolzenen Zustand über. Da schon durch die bei Zusatz des Weingeists zu der gemischten Salzlösung entwickelte Wärme der Niederschlag flockig und zähe werden kann, so ist es gut die gemischte Salzlösung unter Umrühren so in den Weingeist zu giessen, dass dabei eine Erwärmung ganz vermieden wird; dann scheidet sich das Präparat pulvrig aus und lässt sich hinterher bequem mit Weingeist auswachen. Natürlich darf der Niederschlag auch nur bei sehr niedriger Temperatur getrocknet werden. Ist das Präparat einmal in der Wärme in den amorphen, durchscheinenden Zustand übergegangen, so kann es durch nochmaliges Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Weingeist nicht bleibend pulvrig gewonnen werden (Rieckher).

Der Niederschlag trocknet in dünnen Schichten in einer Porcellanschale ausgebreitet zu einer opalartigen Masse aus, welche in schwach gelbliche Stückchen zerfällt und beim Zerreiben ein amorphes, weissliches Pulver giebt. Dies giebt mit

20 Th. Wasser allmählig eine klare grünliche Lösung, welche neutral reagirt, wenig eisenartig schmeckt, durch Weingeist gefällt wird und beim Sieden sich unter Abscheidung eines weissen Niederschlages zersetzt. Das Präparat wird auch beim Aufbewahren allmählig in Wasser unlöslich (Merck, Marquardt).

In seinen Reactionen unterscheidet sich dies Doppelsalz mehrfach von andern Eisenoxydsalzen. Seine wässrige Lösung wird durch Ammoniumhydro-sulfid grün gefärbt und giebt erst später einen schwarzen Niederschlag, der sich beim Auswaschen mit Wasser löst; Alkalihydroxyde fallen daraus sogleich Eisenhydroxyd, Alkalicarbonate und Ammoniak färben die Lösung nur röthlich, namentlich in der Wärme; erst die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird durch Kaliumferrocyanür gefällt, durch Kaliumsulfocyanat roth gefärbt; Gerbsäure erzeugt in der Lösung einen schönen violetten Niederschlag, mit Natriumthiosulfat giebt sie aber auch selbst nach dem Ansäuern keine Reaction (S. 112).

Zu prüfen ist das Natriumeisenoxydpyrophosphat auf vollständige Löslichkeit in kaltem Wasser, dann von Verunreinigungen auf Natriumchlorid und Natriumsulfat: Die wässrige verdünnte Lösung darf nach Zusatz von Salpetersäure weder durch Silbernitrat noch durch Bariumnitrat getrübt werden; auf Gehalt an Natriumeisenoxydpyrophosphat und Natriumpyrophosphat: Es wird eine gewogene Menge des Salzes mit der 4-fachen Menge Kalium- und Natriumhydroxyd geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser übergossen, die entstandene Lösung vom gebildeten Eisenoxyd abfiltrirt, dies letztere mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglühet und nach dem Erkalten gewogen: 100 Th. Eisenoxyd = 561.25 Th.  $\text{Na}_6\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_3, 7\text{H}_2\text{O}$ ; die vom Eisenoxyd abfiltrirte Lösung der Schmelze wird mit Salpetersäure neutralisirt, mit Magnesiamixtur (I. 528) vermischt, das nach 6 Stunden ausgeschiedene Ammonmagnesiumphosphat abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt und dies gewogen: Für 100 Th. bereits bestimmtes  $\text{Na}_6\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_3, 7\text{H}_2\text{O}$  sind 74.16 Th.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zu verrechnen, vom Rest entsprechen 100 Th. = 200.9 Th.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$ .

Eisenoxydpyrophosphat mit Ammoniumcitrat, Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico. Nachdem Spiller 1857 das grosse Lösungsvermögen von Alkalicitratlösungen für verschiedene in Wasser unlösliche Phosphate erkannt hatte, verwerthete Robiquet 1858 diese Eigenschaft des Ammoniumcitrats für die Lösung des Eisenoxydpyrophosphats. Die Pharm. germ. bezeichnet mit obigem Namen den Verdampfungsrückstand einer solchen Lösung und giebt zu seiner Darstellung eine aus dem französischen Codex entnommene Vorschrift. Darnach werden 84 Th. Eisenchloridlösung (= 36.55 Th.  $\text{FeCl}_6$ ) mit 800 Th. Wasser verdünnt mit der Lösung von 84 Th. Natriumpyrophosphat in 500 Th. Wasser gemischt; das gefällte Eisenoxydpyrophosphat wird ausgewaschen und noch feucht in einer Lösung von 26 Th. Citronensäure in 50 Th. Wasser, die mit Ammoniak schwach übersättigt ist,

gelöst, die Lösung in gelinder Wärme verdunstet und der syrupartige Rückstand schliesslich zum Austrocknen auf Porcellanteller ausgestrichen.

Das zuerst entstehende Eisenoxydpyrophosphat, dessen Bildung sich aus der Gleichung S. 711 ergibt, löst sich in der Ammoniumcitratlösung sehr leicht, nach Rieckher sind beide Salze darin zu einem Doppelsalz vereinigt,  $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,  $10\text{H}_2\text{O}$ . Allein es ist aus der Lösung ein solches Doppelsalz nicht darzustellen, sie enthält beide Salze wohl nur gemengt, um so mehr, da die Mengenverhältnisse zwischen dem entstehenden Eisenoxydpyrophosphat und dem zuzusetzenden Ammoniumcitrat keinem bestimmten Molecularverhältnisse entsprechen. Zuweilen ist in dem nach Vorschrift der Pharm. germ. dargestellten Präparat etwas Natriumeisenoxydpyrophosphat, denn die vorgeschriebene Menge von Natriumpyrophosphat fällt nicht nur aus der vorgeschriebenen Menge Eisenchloridlösung Oxydpyrophosphat, sondern ein kleiner Ueberschuss löst etwas von letzterem zu jener Verbindung auf, die nicht leicht auszuwaschen ist.

Das Präparat erscheint in durchsichtigen, grünlichgelben Schuppen, deren Wassergehalt je nach dem beim Trocknen beobachteten Verfahren schwankt; es wird im Licht wegen Reduction zu Oxydulsalz oberflächlich missfarbig, löst sich in wenig warmem Wasser, die klare, neutral reagirende Lösung schmeckt schwach süsslich, wird durch Weingeist und Säuren gefällt, scheidet aber nicht wie Natriumeisenoxydpyrophosphatlösung auf Zusatz gewisser Salze, wie Natriumchlorid, Kaliumjodid, Ammoniumchlorid, Eisenoxydpyrophosphat aus. Sonst verhalten sich beide Lösungen gegen die meisten Reagentien gleich.

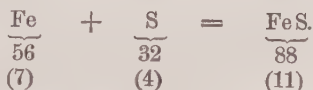
Zu prüfen ist das Präparat auf seinen Eisengehalt: Aus der erwärmten Lösung einer gewogenen Menge desselben wird mit Ammoniumhydrosulfid Eisensulfür gefällt, dies wird in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung mit überschüssigem Ammoniak alles Eisen als Hydroxyd gefällt, dies abfiltrirt, gewaschen, geglühbet, es hinterbleibt Eisenoxyd, aus dessen Menge die des Eisens im Präparat zu berechnen ist (S. 651); auf Eisenoxydulsalze: Die mit Salzsäure versetzte Lösung darf durch rothes Blutlaugensalz nicht blau gefällt werden; auf Natriumchlorid (von dem Spuren meistens vorhanden sind, weil das gefällte Oxydpyrophosphat vor seinem Lösen in Ammoniumcitrat sich nur schlecht ganz auswaschen lässt): Die Lösung darf mit Salpetersäure angesäuert durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Eisen und Schwefel. Es sind drei Verbindungen der beiden Elemente bekannt:

|                |                |
|----------------|----------------|
| $\text{FeS}$   | Eisensulfür    |
| $\text{FeS}_3$ | Eisensulfid    |
| $\text{FeS}_2$ | Eisendisulfid. |



Eisensulfür (Eisenmonosulfid),  $\text{FeS}$ , kommt Troilit genannt in einigen Meteorsteinen vor, bildet sich aus seinen Elementen, wenn z. B. Eisendraht in Schwefeldampf erhitzt wird, wenn eine glühende Stahl- oder Schmiedeeisenstange mit einer Schwefelstange berührt, oder eine weissglühende Eisenstange in geschmolzenen Schwefel getaucht wird (Gahn), wenn Eisenfeile mit Schwefel bei nicht zu niedriger Temperatur zusammengeschmolzen wird. Ausserdem bildet es sich beim Glühen der höheren Schwefelverbindungen des Eisens unter Schwefeldampfentwicklung, alle höheren Schwefelverbindungen geben es beim Glühen im Wasserstoffgasstrom neben Wasserstoffsulfidgas, auch Eisensalze mit in der Hitze flüchtigen Säuren, wenn sie mit Schwefelpulver bedeckt im Wasserstoffgasstrom heftig geglüht werden (H. Rose). Gewöhnlich stellt man das bei analytischen Untersuchungen viel zur Wasserstoffsulfidgasentwicklung gebraucht werdende Eisensulfür, Schwefeleisen (Ferrum sulfuratum), durch anfangs mässiges, später stärkeres Erhitzen und Zusammenschmelzen eines Gemenges von 3 Th. Eisenfeile und 2 Th. Schwefelpulver in einem bedeckten hessischen Tiegel dar:



Da beim Schmelzen das Verbrennen des Schwefels nicht ganz zu verhüten ist so muss ein geringer Ueberschuss genommen werden. Das so dargestellte Schwefeleisen ist eine poröse, schwarze, auf dem Bruch glänzende Masse, die beim Erhitzen bei Luftabschluss, auch im Wasserstoffgasstrom, unzersetzt schmilzt, bei Luftzutritt sich aber oxydirt, bei gelindem Erhitzen zum Theil Eisenoxydulsulfat, bei starkem Eisenoxyd unter Entwicklung von Schwefeldioxyd wird. Säuren zersetzen es mehr oder weniger leicht; unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas bildet daraus verdünnte Schwefelsäure Eisenoxydulsulfat, Salzsäure Eisenchlorür. Das nach Gahn's Angaben dargestellte Schwefeleisen ist gelblich, krystallinisch, lässt sogar zuweilen hexagonale Prismen erkennen, ist nicht magnetisch und hat 4.69 spec. Gewicht.

Wasserhaltiges Eisensulfür scheidet sich als schwarzer, amorpher Niederschlag aus einer Eisenoxydulsalzlösung auf Zusatz von Ammoniumhydro-sulfid aus  $(\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HS} = \text{FeS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S})$ , fällt mit Schwefel zusammen in gleicher Weise auch aus Eisenoxydsalzlösungen  $(\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_4\text{HS} = 2\text{FeS} + \text{S} + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{S})$ ; es entsteht, wenn 7 Th. Eisenfeile und 4 Th. Schwefelpulver mit Wasser angerieben werden unter Erwärmung, bildet sich durch Reduction von Eisenoxyd oder dessen Salzen bei Gegenwart von Sulfaten und faulenden organischen Substanzen, ist daher

im schwarzen Schlamm von Strassen und Canälen, auch in Excrementen nach dem Gebrauch von Eisenpräparaten enthalten. Sehr rasch oxydirt es sich an der Luft, besonders rasch im feuchten Zustande, was namentlich bei der Analyse zu berücksichtigen ist, bei der das Eisen häufig als wasserhaltiges Sulfür gefällt wird.

Es ist früher als Gegenmittel bei Metallsalzvergiftungen angewendet, auch bei Vergiftungen mit Blausäure und Quecksilbercyanid, wurde dann in Verbindung mit frisch gefälltem Eisenhydroxydul und Magnesia gereicht. Zur Gewinnung eines solchen Gemenges, *Ferrum oxysulfuratum cum magnesia*, wurden einerseits 3 Th. 7-procentige Ammoniaklösung mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt, dazu wurde eine Lösung von 2·5 Th. Eisenvitriol in 48 Th. Wasser gegossen, das gefällte Eisensulfür abfiltrirt; andererseits wurde die Lösung von 2 Th. Eisenvitriol in 16 Th. Wasser mit 1 Th. Magnesia versetzt, die Mischung einige Zeit digerirt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, mit dem ersten gemischt und nun der Gesamtniederschlag unter Wasser aufbewahrt, damit er nicht austrocknen konnte.

Eisensulfid (Eisensesquisulfid),  $\text{FeS}_3$ , entsteht, wenn Eisensulfür mit Schwefel gemengt bei sehr schwacher Rothgluth erhitzt wird (Proust), beim Erhitzen von durch Wasserstoffgas reducirtem Eisen mit überschüssigem Schwefel bei einer Temperatur, bei der Glas erweicht (Rammelsberg), ferner wenn Wasserstoffsulfidgas auf nicht über 100° erhitztes Eisenhydroxyd einwirkt (Berzelius). Es ist gelbgrau bis gelbgrün, hat nach Rammelsberg's Angabe dargestellt 4·41 spec. Gew., oxydirt sich nur im feuchten Zustande an der Luft wenn es aus Eisenhydroxyd mit Wasserstoffsulfid dargestellt war, verliert bei starkem Glühen unter Luftabschluss Schwefel und wird Eisensulfür, giebt beim Uebergießen mit Salzsäure oder Schwefelsäure Eisenchlorür resp. Eisenoxydulsulfat und zugleich Eisendisulfid (Berzelius).

Eisensulfid kann als ein Bestandtheil des Magnetkies (S. 634) angesehen werden, welcher hexagonal krystallisirt, speisgelb bis tombackgelb erscheint, 4·4 bis 4·7 spec. Gew. besitzt, vom Magnet angezogen wird, zuweilen selbst magnetisch ist. Das Eisensulfid geht mit anderen Sulfiden Verbindungen ein; zu erwähnen ist das bei der Blutlaugensalzfabrikation (S. 674) auftretende Kaliumeisensulfid,  $\text{K}_2\text{FeS}_3 = \text{K}_2\text{S} \cdot \text{FeS}_2$ , das beim Glühen von Eiseneisen mit Schwefel und Potasche entsteht, beim Auslaugen des Glührückstandes mit Wasser in purpurfarbenen, glänzenden Octaëdern von 2·86 spec. Gewicht zurückbleibt.

Eisendisulfid,  $\text{FeS}_2$ , kommt als nicht seltenes Mineral in fast allen geologischen Formationen als Schwefelkies (S. 633) vor. Es entsteht öfter durch Einwirkung von faulenden organischen Substanzen auf Eisensulfat enthaltende Wässer, findet sich daher öfter in Torfmooren, Thonlagern der Braunkohlen, in diesen und den Steinkohlen selbst. Er ist messing- bis hellbronzegelb, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat als tesseral krystallisirender Pyrit 5 bis 5·18 spec. Gewicht, als rhombisch krystallisirender Markasit, Strahl- und Kammkies 4·68 bis 4·85 spec. Gewicht. Beim Glühen wird er nach Bredberg Eisensulfür, nach Rammelsberg Magnetkies; er wird von Salzsäure nur schwach angegriffen, von Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Künstlich ist das Disulfid darzustellen durch Erhitzen eines Gemenges von Eisensulfid und Schwefel, jedoch nicht zum Glühen (Berzelius), durch Zusammenschmelzen von durch Wasserstoffgas reducirtem Eisen mit überschüssigem Schwefel, doch nicht bei Glühhitze (Rammelsberg); es bildet sich ferner beim Einwirken von Säuren auf Eisensulfid (s. oben), oder von Wasserstoffsulfidgas auf rothglühende Oxyde und Chloride des Eisens (Berzelius), oder von Kohlenstoffsulfiddampf auf rothglühendes Eisenoxyd (Schlagdenhauffen). Das nach dem letzten Verfahren dargestellte Disulfid ist krystallinisch, ebenso das, welches bei langsamem Erhitzen eines innigen Gemenges von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak entsteht, wenn die Temperatur nicht über die Verdampfungstemperatur des letzteren steigt (Wöhler).

Das künstlich dargestellte Eisendisulfid bildet kleine messinggelbe Octäeder und Würfel (Wöhler); es ist nicht magnetisch, wird von Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen, dagegen von Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Es oxydirt sich an der Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Schwefelkies findet in der Grossindustrie Verwendung, zur Gewinnung von Schwefel, Schwefeldioxyd behufs Schwefelsäurefabrikation, Schwefelkohlenstoff, aber nicht zur Eisenfabrikation.

## Mangan. Manganum.

<sup>liii</sup> Mn. 54.8. <sup>vi</sup> Mn. 109.6.

Das Metall wird in der Pharmacie gar nicht gebraucht, einzelne seiner Verbindungen dienen zur Darstellung pharmaceutischer und chemischer Präparate und haben zum Theil grosse Bedeutung in der analytischen Chemie gewonnen.

In Bezug auf Valenz gleicht das Mangan vollständig dem Eisen (S. 630); überhaupt stehen sich beide Metalle hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens sehr nahe. Eine als Mineral nicht selten vorkommende Sauerstoffverbindung des Mangans, der Braunstein, war es, dessen Untersuchung zur Entdeckung des Mangans führte. Dies schon im Alterthum bekannte Mineral ist lange Zeit mit Magneteisen verwechselt worden, beide hiessen Magnete, sie wurden erst von Plinius nach ihrem Geschlecht unterschieden und zwar wurde dem schwarzen Magnet (Braunstein) weibliches Geschlecht, dem Magneteisen männliches Geschlecht zuerkannt. Darin liegt wahrscheinlich der Grund, weshalb noch im Mittelalter das Magneteisen magnes oder magnesius lapis, der Braunstein hingegen magnesia bezeichnet wurde. Der Name Braunstein findet sich für das Mineral erst im 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus, in den lateinischen Schriften des 16. Jahrhunderts heisst es lapis manganensis, stets wurde es zu den Eisenerzen gezählt. Erst 1740 erkannte Pott, dass Braunstein kein Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthalte, aber obgleich er daraus mehrere Salze darstellte, er-

kannte er darin doch kein besonderes Metall. Dies fand auch Scheele bei seinen Untersuchungen des Braunsteins nicht; er hob 1774 nur hervor, dass Braunstein starke Anziehung zum Phlogiston habe und sich mit keiner Säure zu einem farblosen Salz verbinden könne ohne Phlogiston aufgenommen zu haben, er nahm in ihm eine der Kalkerde ähnliche Erde an. Aber noch in demselben Jahre schloss Bergmann gestützt auf Scheele's Beobachtungen und nach eigenen Untersuchungen, dass der Braunstein einen Metallkalk enthalte und kurz darauf reducirte daraus Gahn ein neues Metall, Braunsteinmetall, Braunsteinkönig, das Bergmann zuerst magnesium nannte. In anderen Sprachen aber, in denen der Braunstein und die Bittererde sehr ähnlich bezeichnet wurden und der Mangel eines eigenen Namens für den ersteren leicht zu Verwechslungen Veranlassung gab, nannte man den Braunstein ziemlich allgemein Manganesium, das daraus gewonnene Metall Manganesmetall oder manganesium, daraus wurde dann 1808 nach Buttmann's Vorschlage der Name Mangan, den namentlich Klaproth in die Wissenschaft einführte.

Mangan findet sich seiner leichten Oxydation wegen nicht frei in der Natur, aber Verbindungen desselben, namentlich gewisse Mangansauerstoffverbindungen, sind nicht selten; als geringer Bestandtheil von Eisen- und Aluminiummineralien ist Mangan häufig anzutreffen. Das wichtigste Manganerz ist der Braunstein oder Pyrolusit (Weichmanganerz),  $\text{MnO}_2$ , der sich in faserig, strahlig oder blätterig angeordneten rhombischen Krystallen oder derben und erdigen Massen in vielen Gegenden Deutschlands, namentlich in Thüringen bei Ilmenau, Ochrenstock und Elgersburg, in Hessen, im Harz bei Ilfeld, am Niederrhein, auch in Spanien und Frankreich findet, häufig ein Gemenge verschiedener Mangansauerstoffverbindungen mit Eisenoxyd, Kieselerde, Calciumcarbonat und Gangart verunreinigt ist; ausserdem finden sich stellenweis in grösseren Mengen Braunit (Hartbraunstein),  $\text{MnO}_3$ , oder  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ , derb, krystallinisch, feinkörnig bis dicht, auch tetragonal krystallisirt in Thüringen, im Harz, ebendasselbst Hausmannit (Schwarz-manganerz),  $\text{MnMnO}_4$ , =  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_3$ , tetragonal krystallisirt, auch in derben, körnigen Aggregaten, Manganit (Graubraunstein),  $\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ , rhombisch krystallisirt oder in derben stängligen und faserigen Aggregaten, auch in erdigen Massen (Braunsteinmulm); Manganspath (Dialogit),  $\text{MnCO}_3$ , der isomorph mit Eisenspath, Bitterspath und Dolomit ist, in diesen oft in wechselnden Mengen vorkommt, krystallisirt rhomboëdrisch, die Krystalle sind häufig drusig vereinigt, er bildet aber auch



kugelige und nierförmige Aggregate, stänglige und derbe Massen von körniger Structur. Von anderen, zum Theil nur selten vorkommenden Manganmineralien sind noch zu nennen: Psilomelan,  $R O, Mn O_2$  ( $R = Mn, Ba$ ); Varvicit,  $Mn O_2 (OH)_2, 2 Mn O_2$ ; Crednerit,  $2 Mn O_3, 3 Cu O$ ; Manganglanz (Manganblende),  $Mn S$  und Hauerit,  $Mn S_2$ ; Rhodonit (Kieselmangan),  $Mn Si O_3$ , zum Theil auch  $n Mn Si O_3, Ca Si O_3$  ( $n = 1 - 12$ ), und Tephroit,  $Mn_2 (Si O_3) O$ , in dem öfter  $Mn$  durch  $Zn$  und  $Mg$  theilweis ersetzt ist; Friedelit,  $Mn_4 (Si O_3)_3 (OH)_2, H_2 O$ ; in den schwedischen Wermlandgruben finden sich viele Oxyde, Silicate und Arsenate des Mangans, nach Nordenskiöld veränderte Rhodonite und Tephroite. Als ein Verwitterungsproduct vieler Manganmineralien und manganreicher Mineralien ist neben Psilomelan das Wad zu nennen, das der Hauptsache nach Mangansuperoxyd mit Manganoxydul und Wasser ist und in derben, trauben- und nierförmigen, stalaktitischen oder erdigen Massen am Harz, in Franken, Siegen und anderen Orten vorkommt. Geringe Mengen Mangan finden sich in fast allen Eisenerzen, in vielen anderen Mineralien und Gesteinen, in fast jedem Boden.

Unter dem Einfluss der Atmosphäre entstanden gehen die Verwitterungsproducte der Manganerze zum Theil in das Wasser des Bodens über; so kommt es, dass viele Mineralwässer manganhaltig sind. Immer ist ihr Mangan Gehalt nur gering, z. B. sämmtliches Mangan auf Carbonat berechnet sind im Wasser der Elster Moritzquelle 0.00191, Marienbader Franzensquelle 0.00157, Hunyadi János Bitterquelle 0.00168, des Schwalbacher Stahlbrunnens 0.00133, der Saldschützer Bitterquelle 0.00083, Eger Franzensquelle 0.00056, der Driburger Quelle 0.00027 Proc. Mangancarbonat. Lösungen von Eisen- und Manganoxydulcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser liefern, wo sie mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen, Absätze von Eisenhydroxyden und Manganoxyden; beide finden sich daher öfter in Quellabsätzen, als Bindemittel von Conglomeraten und in Sedimenten. Im Absatz im neuen Quellenstollen in Gastein kommen auf 100 Th. Calciumcarbonat = 655 Th. Manganoxydulcarbonat (Hornig), die warme Source gelatineuse in Luxeuil setzt einen pulvrigen Niederschlag mit 81.9 Proc. Manganoxyd ab.

Dem Boden werden unter andern Verbindungen auch Manganverbindungen durch die Pflanzen entzogen, fast regelmässig ist es in ihren Aschen nachzuweisen, es ist in ihnen nach Campani meistens als Phosphat. Dann ist Mangan kein zufälliger, sondern ein wesentlicher Bestandtheil des thierischen

Organismus, seine Menge ist sehr gering, aber es ist constant im Blut, in der Milch und dem Hühnerei enthalten und in ihrer Asche nachzuweisen (Polacci), von Bibra hat es in Knochenasche gefunden, Burdin de Buisson 0.0078 Proc.  $\text{MnMnO}_4$  durchschnittlich im menschlichen Blut bestimmt. Endlich ist auch Mangan in gewissen Meteoriten angetroffen und spectroscopisch in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen worden.

Mangan lässt sich in verschiedener Weise, aber seiner Schwerschmelzbarkeit und leichten Oxydirbarkeit wegen nicht leicht darstellen. Man lässt auf Manganchlorür oder ein Gemenge desselben mit Flussspath in Weissglühhitze Natrium einwirken ( $\text{MnCl}_2 + 2\text{Na} = \text{Mn} + 2\text{NaCl}$ ) (Brunner), oder auf Manganchlörürlösung einen starken galvanischen Strom (Bunsen), oder reducirt eine Mangansauerstoffverbindung durch Kohle ( $\text{MnO}_3 + 3\text{C} = \text{Mn}_2 + 3\text{CO}$ ). Letztere Methode ist die gewöhnlich ausgeführte, sie verlangt aber eine innige Mischung der Erze mit Kohle und Weissglühhitze. Man glüht ein Gemenge von Manganoxydul und Oel in einem Tiegel, pulvert den Inhalt, glühet ihn mit Oel getränkt von Neuem und wiederholt das Verfahren einige Male; dann wird das entstandene Gemenge von Manganoxyn und Kohle mit Oel gemischt, in Kugeln geformt, diese werden in Kohlenpulver in einen Tiegel gelegt erst  $\frac{1}{2}$  Stunde rothglühend erhalten, dann  $1\frac{1}{2}$  Stunden heftigster Hitze eines Gebläsefeuers ausgesetzt. Der erhaltene Manganregulus wird durch Umschmelzen unter einer Decke von Borax in einem mit Holzkohle ausgefüllten Tiegel von etwas Kohle und Silicium befreit, wird dadurch leichter schmelzbar und glänzender (John). — Oder man setzt stark erhitzten Braunstein,  $\text{Mn MnO}_4$ , mit einer zu seiner vollständigen Reduction nicht ganz hinreichenden Menge Zuckerkohle gemengt in einem doppelten Kalktiegel längere Zeit der Weissgluth aus und findet darnach das reducirte Metall mit einer krystallinischen violetten Masse von Calciummangan-spinell,  $\text{Ca MnO}_4$ , umkleidet (Deville). — Jetzt verschmilzt man mit den Manganerzen gewisse Zuschläge, mischt 63 Th. gepulvertes bleifreies Glas mit je 18.5 Th. Kalk und Flussspath, schmilzt 34 Th. dieser Mischung mit 5.5 Th. Kienruss und 60.5 Th. gutem Braunstein in einem Graphittiegel, der mit einem Gemisch von 3 Th. Graphit und einem Theil Lehm ausgefüllt ist. Dabei scheidet sich Mangan unter einer grünen Schlacke, dem grünen Fluss, aus, welcher mit Manganoxydul gesättigt beim Schmelzen mit Manganerzen kein Mangan mehr aufnimmt, wohl aber sich noch mit ihren Silicaten vereinigt. Nunmehr bringt man ein Gemenge von 1000 Th. Braunstein, 91 Th. Kienruss, 635 Th. grünem Fluss und soviel Oel, dass das Gemisch knetbar ist, in einen Tiegel, der ebenfalls mit einem dicken Teig von 3 Th. Graphit und 1 Th. feuerfestem Thon und Wasser ausgestrichen ist. Man legt auf die Beschickung einen Holzdeckel, welcher während des Erhitzens verkohlt, dessen Kohle die Beschickung vor Luftwirkung schützt, deckt den Tiegel mit einem Deckel zu und erhitzt nun erst mässig, dann stärker bis keine brennbaren Gase mehr entweichen, schliesslich mehrere Stunden bei Weissgluth. Das unter der Schlacke nach dem Erkalten ausgeschiedene Mangan ist noch nicht rein, wird es aber bei nochmaligem Zusammenschmelzen mit  $\frac{1}{4}$  Th. seines Gewichts Manganoxydulcarbonat (Hugo Tam m).

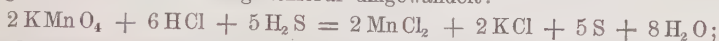
Mangan ist ein sehr hartes, sprödes, nicht magnetisches Metall von 7.13 bis 7.2 spec. Gewicht (Brunner), es hat die grauweisse Farbe des Eisens, doch mit einem röthlichen Stich,

schmilzt erst bei Weissglühhitze; reines Mangan soll bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert bleiben (Brunner), das gewöhnliche oxydirt sich aber leicht an feuchter Luft, muss daher unter Steinöl aufbewahrt werden. Es bedeckt sich beim Erhitzen an der Luft schnell mit einer Oxydschicht, zersetzt im gepulverten Zustande kaltes und noch rascher warmes Wasser unter Wasserstoffentwicklung, löst sich in verdünnten Säuren, welche nicht oxydirend wirken, unter Wasserstoffentwicklung, in Salpetersäure unter Stickoxydgasentwicklung als Oxydulsalz.

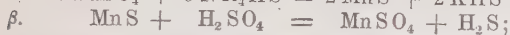
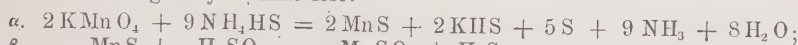
Zu erkennen ist das Mangan daran, dass alle Manganverbindungen beim Zusammenschmelzen mit etwa 5 Th. eines Gemisches von Soda und Salpeter (2 : 1) eine dunkelgrüne Schmelze von Alkalimanganat geben, welche beim Erstarren blaugrün wird, sich in Wasser mit grüner Farbe löst, die Lösung geht auf Zusatz von wenig Salpetersäure in Roth über ( $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{CO}_2$ ); dass sie in geschmolzenes Kaliumchlorat eingetragen der hinterher völlig erkalteten Schmelze rothe Farbe ertheilen (Böttger); dass sie beim Zusammenschmelzen mit Borax oder Phosphorsalz am Platindraht in der äusseren Löthrohrflamme eine amethystrothe Perle geben, welche in der inneren Löthrohrflamme farblos, in der äusseren wieder gefärbt wird. Eine nicht leuchtende Gasflamme wird namentlich von Manganchlorür grün gefärbt, das Spectrum solcher Flamme zeigt im Gelb und Grün mehrere zusammenliegende Linien; das Funkenspectrum des Mangans enthält dagegen eine grosse Anzahl heller Linien im Orange bis Indigo (Lecoq de Boisbaudran).

Für die Erkennung des Mangans in seinen Verbindungen ist hervorzuheben, dass sie sämmtlich, sofern sie nicht schon Oxydulsalze sind, leicht in diese übergeführt werden können, das Mangan daher vorwiegend in Lösungen von Oxydulsalzen nachgewiesen wird. Diese Umwandlung der höheren Sauerstoffverbindungen des Mangans, resp. deren Verbindungen in Manganoxydulsalz ist durch reducirend wirkende Substanzen in folgender Weise zu erreichen:

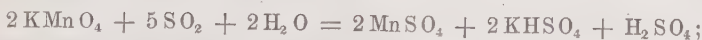
1) Permanganate, z. B. Kaliumpermanganat, werden durch Sättigen ihrer mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Wasserstoffsulfid unter Abscheidung von Schwefel in Manganchlorür umgewandelt:



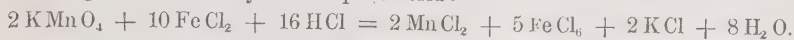
ihre Lösungen scheiden auf Zusatz genügender Mengen Ammoniumhydrosulfid neben Schwefel alles Mangan als Sulfür ab, das sich in verdünnter Schwefelsäure als Manganoxydulsulfat löst:



die Lösungen enthalten nach dem Sättigen mit Schwefeldioxydgas Manganoxydulsulfat:



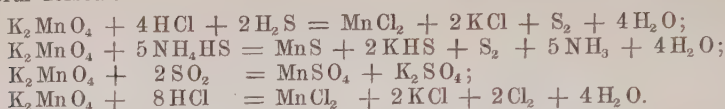
die mit Säuren vermischten Lösungen enthalten nach Zusatz genügender Mengen Eisenoxydulsalz resp. -chlorür neben Manganoxydulsalz resp. -chlorür allerdings auch Eisenoxydsalz resp. -chlorid:



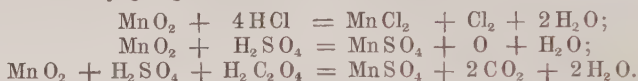
2) Manganate, z. B. Kaliummanganat, werden ebenfalls durch Wasserstoffsulfid, Ammoniumhydrosulfid und Schwefeldioxyd reducirt, aber auch schon



beim Kochen ihrer Lösungen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung in Manganchlorür zersetzt:



3) Mangansuperoxyd löst sich in Salzsäure erst als Chlorid, das namentlich beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor zerfällt; es löst sich in warmer Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung als Manganoxysulfat, dies geht aber bei längerem Kochen unter Sauerstoffentwicklung in Manganoxysulfat über, besonders rasch, wenn der Mischung oxydirbare organische Substanzen, wie Zucker, Oxalsäure zugesetzt werden, welche als Oxydationsproduct Kohlendioxydgas geben:



4) Manganoxyd giebt beim Kochen mit Salzsäure Manganchlorür und Chlor:



Aus Manganoxysulfatlösungen, auch Manganchlorürlösung fallen Kalium-, Natriumhydroxyd: Weisses, aus der Luft leicht Sauerstoff aufnehmendes und sich in Hydroxyd verwandelndes Manganhydroxydul, welches in den überschüssigen Reagentien, in Ammoniak und Ammoniumcarbonat unlöslich, in Ammoniumsalzen aber löslich ist, deshalb bei Anwesenheit dieser letzteren gar nicht oder nur theilweis fällt; nach erfolgter Oxydation an der Luft löst es sich in Oxalsäurelösung mit rosarother Farbe ( $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Mn(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ); Ammoniak fällt ebenfalls leicht sich oxydirendes Manganhydroxydul, doch wegen Bildung von Ammoniumsalzen nur unvollständig, nach Zusatz derselben überhaupt nicht, auch Weinsäure verhindert die Fällung; Natriumcarbonat, Ammoniumcarbonat: Weisses Manganoxysulfatcarbonat, auch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, das bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig ist, beim Glühen an der Luft sich aber unter Kohlendioxydverlust und Sauerstoffaufnahme in Manganoxyduloxyd verwandelt ( $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MnCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ); Natriumphosphat: Weisses, bei Luftzutritt sich nicht bräunendes, in Säuren, auch in Essigsäure lösliches Manganoxysulfatphosphat ( $3\text{MnSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHSO}_4$ ); Wasserstoffsulfid: Nichts; Ammoniumhydrosulfid: Fleischfarbenes Mangansulfür, das in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure löslich ist, sich im überschüssigen Reagens nicht löst, an der Luft oxydirt und bräunt ( $\text{MnSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HS} = \text{MnS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ ); Natriumhypochlorit: Weissen Niederschlag, der sich bald bräunt und in Mangansuperhydroxyd verwandelt ( $2\text{MnSO}_4 + 4\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} = (\text{MnO})_2\text{O(OH)}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cl}_2$ ); Kaliumferrocyanür: Weissen oder schwach röthlichen Niederschlag; Kaliumferricyanid: Braunen Niederschlag. Bariumcarbonat zersetzt das Salz in seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, fällt daraus aber bei langem Kochen Manganhydroxydul. Wird Mennige oder Bleisuperoxyd mit etwas Salpetersäure zu einer sehr verdünnten chlorefreien Manganoxysulfatlösung gesetzt und die Mischung gekocht, so erhält man eine mehr oder weniger purpurviolett gefärbte Lösung von Manganoxynitrat (H. Rose), oder von Uebermangansäure, es ist auf diese Weise die kleinste Menge Mangan zu entdecken.



Zur quantitativen Bestimmung des Mangans wird es meistens in Oxyduloxyd, aber auch in Sulfür oder Oxydulsulfat übergeführt, aus deren Menge die des Mangans berechnet. Es geht dieser Bestimmung die Umwandlung aller höheren Manganverbindungen in Oxydulsalz vorher.

Als Oxyduloxyd lässt es sich leicht bestimmen, wenn Manganoxydulcarbonat oder Manganhydroxydul schon vorliegen, oder aus andern in Wasser oder Säuren löslichen Manganverbindungen dargestellt werden können. Aus der mässig verdünnten Lösung einer gewogenen Menge der Manganverbindung in Wasser oder verdünnter Säure wird mittelst Natriumcarbonats mit der Vorsicht Manganoxydulcarbonat gefällt, mit der Zinkcarbonat aus Zinksalzlösungen gefällt wird (S. 341). Dabei ist zu berücksichtigen, dass Filtrat und Waschwasser vom Niederschlag nie ganz manganfrei sind; beide werden daher in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft. der Rückstand wird mit siedendem Wasser ausgezogen, das ungelöst bleibende Manganhydroxyduloxyd auf einem kleinen Filter gesammelt, sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen beider Filter wird ihr Inhalt, das Manganoxydulcarbonat und das Manganhydroxyduloxyd, in einen gewogenen Porcellantiegel vom Papier möglichst abgerieben, die Filter werden in eine Platindrahtspirale gewickelt über dem offenen Tiegel so verbrannt, dass die entstehende Asche in den Tiegel fällt. Darauf wird der Inhalt des Tiegels stark durchgeglüht, es bleibt Manganoxyduloxyd zurück; dies muss aber zur Entfernung von etwas Alkalisalz noch mehrere Male mit siedendem Wasser ausgezogen werden, die Auszüge werden durch ein kleines Filter filtrirt, das schliesslich zu trocknen ist und verbrannt wird. Die Asche desselben wird in den Tiegel gebracht und nun sein Inhalt längere Zeit in gutem Oxydationsfeuer so lange erhitzt, bis der Tiegel sein Gewicht nicht mehr ändert; Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des leeren Tiegels und 0.002 g Filterasche = Gewicht des Manganoxyduloxys,  $Mn Mn O_2$ , von dem 100 Th. = 71.97 Th. Mangan entsprechen. — Ebenso wird aus nicht zu concentrirten Manganoxydulsalzlösungen mittelst Natron- oder Kalilauge Manganhydroxydul gefällt, dies nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt und gewogen.

Als Mangansulfür lässt sich das Mangan in allen Manganverbindungen bestimmen. Man setzt zu der mit Ammoniak genau neutralisirten siedenden Lösung einer gewogenen Menge der in Oxydulsalz übergeführten Manganverbindungen nicht zu wenig Ammoniumhydrosulfid, kocht etwa 10 Minuten, lässt die Lösung um einige Grade sich abkühlen, setzt nochmal Ammoniumhydrosulfid hinzu und filtrirt die Flüssigkeit, welche noch Ammoniumhydrosulfid unzersetzt enthalten muss, durch ein doppeltes Filter. Das auf diesem zurückbleibende Mangansulfür wird nach sorgfältigem Auswaschen mit ammoniumhydrosulfidhaltigem Wasser getrocknet, unter Zusatz der Filterasche, sowie einer genügenden Menge von Schwefel in einem gewogenen Tiegel im Wasserstoffgase bis zum Schwarzwerden stark geglüht und darauf der erkaltete Tiegel mit Inhalt gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des leeren Tiegels und 0.002 g Filterasche = Gewicht des Mangansulfürs,  $Mn S$ , von dem 100 Th. = 63.13 Th. Mangan entsprechen.

Maassanalytische Bestimmungen des Mangans werden in der Regel nur bei Bestimmung seiner höheren Sauerstoffverbindungen, z. B. des Braunsteins, ausgeführt, und zwar durch Ermittlung der Chlormenge, welche sie beim Kochen mit Salzsäure entwickeln (s. Braunstein). Eine maassanalytische Bestimmung des Mangans in Oxydulsalzlösungen ist aber auch leicht auszuführen, die darauf beruht, dass aus ihnen bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisenoxysalz (im Verhältniss von 1 Mol.  $Mn O$  : 1 Mol.  $Fe O_2$ ) beim Einwirken überschüssiger alkalischer Kaliumferricyanidlösung in der Siedhitze alles Mangan als Superoxyd gefällt wird, während eine entsprechende Menge

Kaliumferrocyanür entsteht; 2 Mol. des letzteren = 1 Atom Mangan nach der Gleichung:



Enthielte die Lösung kein Eisenoxydsalz, so würde das ausscheidende Mangansuperoxyd variable Mengen von Manganoxydul enthalten. Eine gewogene Menge der Manganverbindung wird als Oxydulsalz gelöst, zur Lösung so viel Eisenchlorid gesetzt, dass das oben angegebene Verhältniss zwischen Manganoxydul und Eisenoxyd erreicht ist, die Lösung allmählig in siedende Kaliumferricyanidlösung getropft, welche vorher durch frisch geschmolzenes Kaliumhydroxyd stark alkalisch gemacht worden ist. Nach kurzem Kochen wird die Lösung sammt Niederschlag in einen Masskolben gegossen, nach dem Erkalten mit Wasser bis 300 cbcm verdünnt; von der Mischung aber werden 100 cbcm abfiltrirt, in ihnen die Menge des Kaliumferrocyanürs mit Kaliumpermanganat bestimmt (S. 675), die gefundene Menge desselben mit 3 multiplicirt und das Product für Mangan verrechnet: 100 Th. krystallisirtes Kaliumferrocyanür,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ , = 6.49 Th. Mangan. Das Resultat fällt nur deshalb etwas zu hoch aus, weil bei dieser Bestimmung das Volumen des gefällten Superoxyds nicht berücksichtigt wird (Lennsen).

Eine Trennung des Mangans von Zink beruht auf der Löslichkeit des Mangansulfürs in Essigsäure, in der Zinksulfid unlöslich ist; sie gelingt vollständig durch Sättigen einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung ihrer Acetate mit Wasserstoffsulfid, wobei Zinksulfid gefällt wird, Manganacetat gelöst bleibt, aus dem Filtrat von ersterem wird durch Ammoniak und Ammoniumsulfid alles Mangan als Sulfür gefällt.

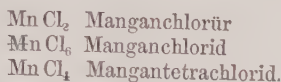
Eine Trennung des Mangans von Eisen beruht darauf, dass eine Eisenoxydsalzlösung, resp. Eisenchloridlösung nach Zusatz von überschüssigem Natriumacetat Eisenoxydacetat enthält und dies sich beim Sieden der Mischung in niederfallendes Eisenhydroxyd zersetzt, während essigsäurehaltige Manganoxydulacetatlösung dabei nicht zersetzt wird, auch hier aus der abfiltrirten Lösung das Mangan mittelst Ammoniaks und Ammoniumsulfids als Sulfür ausgeschieden werden kann.

**Verbindungen des Mangans.** Das Mangan verbindet sich nicht nur direct mit Sauerstoff, sondern unter günstigen Verhältnissen auch mit anderen nichtmetallischen Elementen. Allein bei der immerhin nicht leichten Darstellung des Metalls werden Manganverbindungen nie aus ihm, sondern stets aus dem natürlich vorkommenden Braunstein, oder den aus diesem dargestellten Manganchlorür und Manganoxydulcarbonat gewonnen.

Mehrere Legirungen des Mangans sind gekannt und finden technische Verwendung: Mangankupferlegirungen sind den Zinkkupferlegirungen sehr ähnlich, sind bei 3 bis 8 Proc. Mangan weich, dehnbar, lassen sich hämmern und auswalzen, werden erst bei 12 bis 15 Proc. Mangan hart, brüchig und grau (Valenciennes). Mangankupferzinklegirungen gleichen dem Neusilber, sie werden durch mehrstündiges intensives Glühen einer Mischung der betreffenden Oxyde und Kohlenpulver in einem Graphitiegel oder in einem besonderen Flammofen gewonnen (Allen). Mangan-eisenlegirung (Ferromangan) ist ein Bestandtheil des guten Gussstahls und des rheinischen Spiegeleisens; man stellt es für Gussstahlfabrikation besonders dar, erhitzt ein inniges Gemenge von Manganoxydulcarbonat, Eisenoxyd und

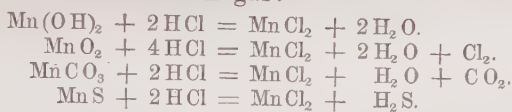
Holzkohlenpulver mittelst der reducirenden Flamme eines Flammofens mehrere Stunden zur Rothgluth und schmilzt endlich den entstandenen Metallschwamm, der beide aus den Oxyden reducirte Metalle legirt enthält, bei Weissgluth zu einem Regulus mit 20 bis 30 Proc. Mangan zusammen (Henderson).

Mit Chlor ist Mangan in drei Verhältnissen verbunden zu

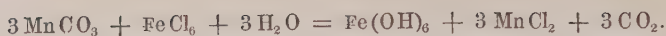


Von diesen ist bisher das erstere rein dargestellt worden, das zweite kennt man nur in wässriger Lösung, das Tetrachlorid konnte aber wegen leichter Zersetzung noch gar nicht rein erhalten werden. Das Chlorür hat als Material für die Darstellung anderer Manganpräparate Bedeutung.

Manganchlorür (Manganochlorid, salzsaures Manganoxydul),  $\text{Mn Cl}_2$ , krystallisirt  $\text{Mn Cl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Das wasserfreie entsteht beim Erhitzen der Manganoxys oder des Manganoxydulcarbonats in einem Strom von trockenem Wasserstoffchloridgas, ebenso beim Erhitzen eines Gemisches von Braunstein und Ammoniumchlorid; es bildet sich ferner und löst sich sogleich beim Einwirken von Salzsäure auf Manganoxydul und -hydroxydul neben Wasser, auf alle anderen Mangansauerstoffverbindungen unter Chlorentwicklung, auf Manganoxydulcarbonat unter Kohlendioxydentwicklung, auf Mangansulfür unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas:



Manganchlorür wird als Nebenproduct bei der Chlorbereitung gewonnen, seine Lösung jetzt aber meistens zur Regeneration von Braunstein verwendet (I. 209); sie kann aber leicht in reine Chlorürlösung umgearbeitet werden. In der Regel ist sie mit Eisenchlorid, etwas Calcium- und Magnesiumchlorid verunreinigt und enthält freie Säure. Zur Entfernung der letzteren wird sie ziemlich weit eingedampft, mit Wasser verdünnt; zur Entfernung des Eisenchlorids wird  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{3}$  der Lösung mit Natriumcarbonat im Ueberschuss vermischet, der entstandene, hauptsächlich Manganoxydulcarbonat, auch Eisenhydroxyd, Calcium- und Magnesiumcarbonat enthaltende Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, zu dem zurückgebliebenen  $\frac{5}{6}$  bis  $\frac{7}{8}$  der Lösung zugesetzt und das Ganze einige Tage bei gelinder Wärme digerirt. Dabei wird das im Ueberschuss vorhandene Manganoxydulcarbonat alles Eisen aus der Lösung als Hydroxyd fällen:



Die Mischung wird filtrirt, und wenn das Filtrat eisenfrei ist, also mit Gerbsäure versetzt sich nicht färbt, oder mit Kaliumferrocyanür einen rein weissen Niederschlag giebt, so wird es zur Krystallisation abgedampft. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Manganchlorür wird auf einem Trichter gesammelt, mit etwas Wasser abgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sogleich in ein gut zu verschliessendes Glas gebracht. Die Mutterlauge, welche Calcium- und Magnesiumchlorid enthält, wird fortgegossen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren des Chlorürs aus Wasser ist es rein zu erhalten.

Sollte die Manganchlorürlösung blei- oder kupferhaltig sein, so muss sie nach der Behandlung mit Manganoxydulcarbonat vor dem Verdampfen zur Krystallisation mit Wasserstoffsulfidgas behandelt werden, um aus ihr Blei und Kupfer als Sulfide zu fällen. — Ebenso wie durch Manganoxydulcarbonat lässt sich eine Manganchlorürlösung auch durch Mangansulfür reinigen. Man fällt  $\frac{1}{8}$  der Lösung mit Ammoniumhydrosulfid aus, wäscht den entstandenen, hauptsächlich aus Mangansulfür bestehenden Niederschlag aus und digerirt mit ihm die übrigen  $\frac{7}{8}$  der Lösung, wobei das gelöste Eisen, auch Nickel, Kobalt, Kupfer und Blei als Sulfide ausgefällt werden ( $\text{FeCl}_6 + 3 \text{MnS} = 2 \text{FeS} + 3 \text{MnCl}_2 + \text{S}$ ). Man kocht hinterher die Lösung zum Austreiben des Wasserstoffsulfids, filtrirt und verdampft die Lösung zur Krystallisation.

Wasserfeies Manganchlorür ist eine blättrig krystallinische, hellrothe Masse, die in Rothglühhitze schmilzt, sich dabei in feuchter Luft unter Entwicklung von Wasserstoffchlorid in Manganoxysäure verwandelt.

Krystallisirtes Manganchlorür bildet blass rosenrothe, durchsichtige, geruchlose, bitterlich und zusammenziehend schmeckende, monokline Tafeln, die langsam in feuchter Luft Wasser aufnehmen und zerfliessen, sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen; die wässrige Lösung ist schwach rosa, die weingeistige grün gefärbt, die letztere brennt beim Entzünden mit rother Flamme, alle Lösungen reagiren neutral, verändern sich an der Luft nicht. 100 Th. Wasser lösen nach Brandes bei  $10^\circ = 150$ , bei  $31^\circ = 269$ , bei  $62.5^\circ = 625$  Th.  $\text{MnCl}_2$ ,  $4 \text{H}_2\text{O}$ , die Löslichkeit nimmt darüber hinaus nicht zu, die concentrirte Lösung siedet bei  $106^\circ$ . Es verliert beim Stehen neben Schwefelsäure 2 Mol. Krystallwasser, backt bei  $35^\circ$  zusammen, schmilzt bei  $87.5^\circ$  und lässt nach dem Erkalten ein pulveriges Chlorür,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , zurück. Bei starkem Glühen verliert das zunächst wasserfrei



gewordene Chlorür Chlor und es hinterbleibt Manganoxyduloxyd.

Mit den Chloriden der Alkalimetalle und dem Ammoniumchlorid bildet das Manganchlorür lösliche Doppelsalze.

Zu erkennen ist sein Mangan wie S. 722 angegeben, sein Chlor wie das der Salzsäure (I. 230). Zu prüfen ist es auf Eisenchlorid: Die Lösung des Manganchlorürs darf durch Gerbsäure nicht blau oder violett gefärbt werden; auf Aluminiumchlorid: Die mit überschüssiger Natronlauge vermischte Chlorürlösung würde bei seiner Gegenwart Natriumaluminat enthalten, also vom gefällten Manganhydroxydul abfiltrirt nach Zusatz von nicht zu wenig Ammoniumchlorid gleich oder nach kurzer Zeit weisses Aluminiumhydroxyd ausscheiden (das Manganchlorür muss bei dieser Prüfung aber bleifrei sein); auf Blei und Kupfer: Die mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung darf durch Wasserstoffsulfidgas nicht gefällt werden, die mit Weingeist versetzte wässrige Lösung mit nicht zu wenig Schwefelsäure gemischt weisses Bleisulfat nicht ausscheiden, auch darf die wässrige Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt kein blaues Filtrat geben: auf Calcium- und Magnesiumchlorid: Die Lösung darf mit Ammoniumhydrosulfid ausgefällt und filtrirt weder durch Ammoniumcarbonat (Ca), noch hinterher durch Natriumphosphat und etwas Ammoniak (Mg) getrübt werden.

Manganchlorid,  $MnCl_2$ , ist eine braune Verbindung, welche beim Lösen von Manganoxyd oder -hydroxyd in kalter Salzsäure, nach Pickering wahrscheinlich auch beim Uebergiessen von Braunstein mit kalter Salzsäure, entsteht, aus der Lösung nicht darzustellen ist, weil es sich bei deren Erwärmung in Chlorür und Chlor zerlegt ( $MnCl_2 = 2 MnCl + Cl_2$ ). — Mangantetrachlorid,  $MnCl_4$ , ist nur in Verbindung mit Aether bekannt, entsteht beim Einleiten von trockenem Wasserstoffchloridgas in ein auf 0° abgekühltes Gemenge von Braunstein und Aether (Nicklès).

Mit Brom und Jod ist das Mangan in je einem Verhältniss verbunden bekannt in Manganbromür,  $MnBr_2$  und Manganjodür,  $MnJ_2$ , mit Fluor aber in zwei Verhältnissen im Manganfluorür,  $MnF_2$  und Mangantetrafluorid,  $MnF_4$ . Bromür, Jodür und Fluorür entstehen beim Lösen von Manganoxydulcarbonat in den entsprechenden Wasserstoffsäuren, beim Verdunsten der Lösungen krystallisiren sie wie das Chlorür mit 4 Mol. Krystallwasser; Mangantetrafluorid entsteht bei vorsichtigem Lösen von Mangansuperoxyd in concentrirter Flusssäure, seine braune Lösung wirkt heftig oxydirend, Alkalihydroxyde und viel Wasser fallen daraus Mangansuperoxyd, Kaliumfluorid aber rosenrothes Kaliummanganfluorid,  $MnK_2F_6$ . Sämmtliche Verbindungen bieten kein pharmaceutisches Interesse.

Mit Sauerstoff ist Mangan in vier Oxyden verbunden, denen Hydroxyde entsprechen:

|           |                 |               |                     |
|-----------|-----------------|---------------|---------------------|
| $MnO$     | Manganoxydul    | $Mn(OH)_2$    | Manganhydroxydul    |
| $MnO_3$   | Manganoxyd      | $MnO_2(OH)_2$ | Manganhydroxyd      |
| $MnO_2$   | Mangansuperoxyd | $MnO(OH)_2$   | Mangansuperhydroxyd |
| $Mn_2O_7$ | Manganheptoxyd. | $HMnO_4$      | Uebermangansäure.   |

Von diesen Oxyden ist das erste eine starke Base, welche mit dem Manganoxyd eine sehr beständige Verbindung, Manganoxyduloxyd,  $MnMnO_4$ , eingeht, das letzte ist dagegen das Anhydrid einer einbasischen Säure; die zwischen dem Oxydul

und dem Heptoxyd liegenden Manganoxyd und Mangansuperoxyd haben schwache basische, das Superoxyd auch schwache saure Eigenschaften. Ferner sind Salze einer hierher gehörenden Mangansäure,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ , bekannt, aber bisher konnte aus ihnen weder die zweibasische Säure, noch ihr Anhydrid,  $\text{MnO}_3$ , dargestellt werden. Von den Sauerstoffverbindungen des Mangans bieten einige pharmaceutisches Interesse.

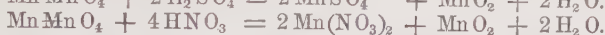
Manganoxydul (Manganoxyd),  $\text{MnO}$ , wird aus den höheren Oxyden, oder dem Manganoxydulcarbonat in der Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirt, nach Liebig und Wöhler am einfachsten durch Schmelzen eines Gemenges gleicher Theile von wasserfreiem Manganchlorür und Natriumcarbonat unter Zusatz von Ammoniumchlorid und Ausziehen des entstandenen Natriumchlorids und überschüssigen Natriumcarbonats mit Wasser erhalten ( $\text{MnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MnO} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$ ). Das Ammoniumchlorid wird zugesetzt, damit beim Erhitzen sein Dampf die Luft abhält, welche sonst das reducirte glühende Manganoxydul höher oxydiren würde. Hellgrünes bis grünliches Pulver von 5.09 spec. Gewicht, das erst in Weissglühhitze schmilzt. Beim Glühen in einer etwas Wasserstoffchlorid enthaltenden Wasserstoffatmosphäre wird es in durchsichtigen, grünen, diamantglänzenden Octaëdern erhalten (Déville).

Manganhydroxydul (Manganhydroxyd),  $\text{Mn(OH)}_2$ , scheidet sich aus Manganoxydulsalzlösungen auf Zusatz von Alkalihydroxyd aus. Es ist ein weisses Pulver, das sich an der Luft rasch unter Sauerstoffaufnahme bräunt und daher in einer sauerstofffreien Atmosphäre mit luftfreiem Wasser gewaschen und im Wasserstoffgasstrome bei gelinder Wärme getrocknet werden muss. Zuweilen ist es pyrophorisch, fängt schon beim Berühren mit glühenden Kohlen an der Berührungsstelle an zu glühen und verglimmt ganz unter Umwandlung in höhere Oxyde.

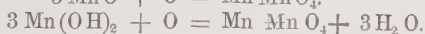
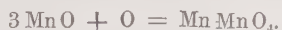
Manganoxyd (Manganioxyd),  $\text{MnO}_3$ , kommt in der Natur als Mineral vor, heisst Braunit (Hartbraunstein), ist von Hermann auch als  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  angesehen worden. Der Braunit findet sich bei Elgersburg und Ilfeld am Harz, Oehrenstock, bei St. Marcell in Piemont, erscheint gemeinschaftlich neben anderen Manganerzen in kleinen, dunkelbraunen, halb metallisch glänzenden, undurchsichtigen, tetragonalen Pyramiden oder derben und feinkörnigen Massen, hat 4.75 spec. Gew., giebt schwarzes Strichpulver. Künstlich ist es durch Glühen irgend eines anderen Manganoxys, auch des Manganbromürs und -jodürs, in Sauerstoff zu erhalten, dann bildet es ein schwarzes Pulver und hat 4.32 spec. Gewicht.

Manganhydroxyd (Manganhydroxyd),  $\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ , findet sich mit anderen Manganerzen oft in Begleitung von Kalk- und Schwerspath als Manganit (Graubraunstein) bei Ilfeld am Harz, Ilmenau und Oehrenstock in Thüringen und Udenäs in Westgothland, erscheint in dunkel- stahlgrauen bis eisenschwarzen, undurchsichtigen, rhombischen Prismen mit starker vertikaler Streifung, die häufig bündel- und drusenartig gruppiert sind, kommt aber auch derb in faserigen und stengligen Aggregaten vor. Manganit giebt ein braunes Strichpulver zum Unterschiede von Braunstein, hat 4·3 spec. Gew. Feuchtes Manganhydroxydul verwandelt sich an der Luft unter Braunfärbung und Sauerstoffaufnahme in Hydroxyd. Dies giebt über  $200^\circ$  erhitzt erst Wasser ab und wird Manganoxyd, das dann in hoher Temperatur unter Sauerstoffverlust in Manganoxyduloxyd übergeht.

Manganoxyduloxyd (Roths Manganoxyd),  $\text{MnMnO}_4$ ,  $= \text{Mn}_3\text{O}_4$ , ist als eine Verbindung von Manganoxydul und Manganoxyd, oder von Manganoxydul und Mangansuperoxyd aufzufassen,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_3$  oder  $2 \text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ . Für die erstere Auffassung spricht sein Verhalten gegen kalte concentrirte Schwefelsäure, in der es sich als Manganoxydulsulfat und Manganoxydsulfat mit rother Farbe löst, für die letztere spricht sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure, mit denen es in Siedhitze Manganoxydulsalz und Mangansuperoxyd giebt:



Mit anderen Manganerzen zusammen kommt das Manganoxyduloxyd als Mineral Hausmannit (Schwarz-manganerz) genannt bei Ilfeld, Ilmenau in Wermland in Schweden vor, krystallisirt in tetragonalen, oft zu Zwillingen verwachsenen Pyramiden, findet sich auch derb, in krystallinisch körnigen Aggregaten. Der Hausmannit ist eisenschwarz, undurchsichtig, stark metallglänzend, hat braunen Strich, 4·7 bis 4·9 spec. Gew. und schmilzt in einer Löthrohrflamme nicht. Manganoxyduloxyd entsteht immer als letztes Product beim Glühen der höheren Mangansauerstoffverbindungen unter Sauerstoffabgabe, hinterbleibt z. B. beim Glühen von Braunstein für die Gewinnung von Sauerstoff (I. 277), entsteht ferner beim Erhitzen des Manganoxyduls oder -hydroxyduls an der Luft oder in Sauerstoffgas, wobei sie letzteres aufnehmen:



Das so gewonnene Manganoxyduloxyd ist ein braunrothes

Pulver oder giebt es beim Zerreiben, geht in krystallinischen Hausmannit über, wenn es in sehr mässigem Wasserstoffchloridgasstrom schwach geglüht wird (Deville), gleich von vorn herein wird es aber krystallinisch erhalten, wenn ein Gemisch von Manganoxydulsulfat und Kaliumsulfat (Debray), oder ein solches von Manganoxyd und Calciumchlorid (Dittmar) zur heftigen Rothgluth erhitzt wird, es bleibt beim Ausziehen der erkalteten Schmelze mit Wasser ungelöst zurück. Mit Salzsäure erhitzt entwickelt es Chlor, Manganchlorür löst sich auf ( $\text{MnMnO}_4 + 8 \text{HCl} = 3 \text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ).

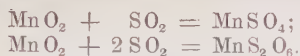
Mangansuperoxyd (Mangandioxyd),  $\text{MnO}_2$ , kommt mehr oder weniger rein oft gemeinschaftlich mit Manganit, Hausmannit und anderen Manganerzen, auch mit Flussspath als Braunstein oder Pyrolusit (Weichmanganerz) vor (S. 718). Er krystallisirt in rhombischen Prismen, erscheint auch in strahlig krystallinischen oder derben Massen, ist eisen-schwarz bis stahlgrau, metallglänzend, hat 4.7 bis 5 spec. Gew., giebt ein schwarzes Strichpulver, wodurch er sich vom Manganit unterscheidet, aus dem er meistens durch Oxydation unter Austritt von Wasser entstanden ist, denn man begegnet nicht selten Krystallen, welche aussen Pyrolusit, innen Manganit sind (Haidinger). Er ist in der Löthrohrflamme unschmelzbar, verliert beim Erhitzen aber Sauerstoff, wird erst Manganoxyd, endlich Manganoxyduloxyd.

Künstlich ist Mangansuperoxyd aus mehreren anderen Manganverbindungen zu erhalten. Beim Einwirken von heisser Salpetersäure auf Manganoxyduloxyd oder Manganoxyd löst sich Manganoxydulnitrat, Mangansuperhydroxyd,  $\text{Mn}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$ , bleibt ungelöst; wird dies abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und schwach erhitzt, so giebt es Wasser ab und wird schwarzes Superoxyd. Dies entsteht gleich, wenn Manganoxydulnitrat schwacher Rothglühhitze ausgesetzt, der Rückstand mit Salpetersäure ausgekocht und darauf nochmal schwach geglühet wird (Berthier); es bleibt bei vorsichtigem Schmelzen eines Gemisches von Manganoxydulcarbonat und Kaliumchlorat nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser zurück (Goebel), und bildet sich bei gleichmässigem Erhitzen von Manganoxydulcarbonat auf 260 bis 300° an der Luft, wobei neben dem Superoxyd auch Manganoxydul hinterbleibt, das dem ersteren mit sehr verdünnter Salzsäure entzogen werden kann (Forchhammer, Reissig). Auf diese Ueberführung von Manganoxydulcarbonat in Mangansuperoxyd gründete zuerst Dunlop ein Verfahren, um aus der bei der fabrikmässigen Darstellung von Chlor zurückbleibenden Manganchlorürlösung wieder Super-



oxyd zu erzeugen. Er erhitzte die durch Kalk neutralisirte Lösung in Dampfkesseln unter einem Druck von mehreren Atmosphären mit Calciumcarbonat, erhielt dabei Manganoxydulcarbonat und erhitzte dies nach dem Abwaschen und Trocknen zwei Tage lang in einem heissen Luftstrom, wobei es sich in ein schwarzes, etwa 70 Proc. Superoxyd enthaltendes Pulver verwandelte. Seit 1867 wird aber zur Regeneration des Braunsteins ein von Walter Weldon angegebenes Verfahren angewendet (I. 209), welches darauf sich gründet, dass ein aus jener Lösung dargestelltes Manganhydroxydul im feuchten Zustande bei Gegenwart von Kalk und Luft sich schon bei 55° rasch in Mangansuperoxyd verwandelt, wahrscheinlich weil sich ein Calciummanganat bildet, während ohne Kalk nur Manganoxyd entsteht.

Natürlich vorkommendes Superoxyd verhält sich chemisch gleich wie künstlich dargestelltes. Beim Erhitzen ist es unschmelzbar, verliert dabei aber Sauerstoff und wird erst Oxyd, dann Oxyduloxyd, nach Geuther in stärkster Hitze sogar Oxydul. Mit Salzsäure bildet es unter besonderen Verhältnissen erst Mangantetrachlorid (s. dieses), aber das zersetzt sich leicht in Manganchlorür und Chlor. Mit Schwefelsäure geht es unter Sauerstoffentwicklung in Manganoxydulsulfat über ( $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ), in schwefliger Säure löst es sich als Manganoxydulsulfat und Mangandithionat:



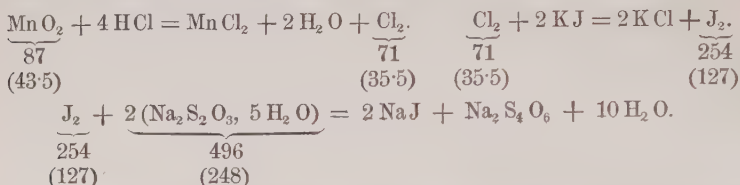
Zu erkennen ist Braunstein an seinen physikalischen Eigenschaften, seinem chemischen Verhalten beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsalz oder Borax, mit Soda und Salpeter, ferner an den für Manganoxydulsalze charakteristischen Reactionen, welche seine Lösung in Salzsäure zeigt (S. 722).

Der Braunstein des Handels ist nie reines Mangansuperoxyd, enthält davon etwa 60 bis 70 Procent. Abgesehen von einem steten Eisengehalt sind darin zuweilen Kieselerde, Erdalkalicarbonate, auch geringe Mengen von Kobalt- und Nickelverbindungen, nicht selten auch Manganoxyd-, -hydroxyd und -oxyduloxyd. Die Menge des Superoxyds bedingt den Werth des Braunsteins: denn je mehr er davon enthält je mehr Chlor vermag er aus Salzsäure zu entwickeln, je mehr Sauerstoff beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Die Werthbestimmungen desselben kommen daher in der Regel auf Bestimmungen der Menge von Chlor heraus, welche eine bestimmte Menge Braunstein zu liefern vermag, oder auf Bestimmungen der Mengen von Oxydationsproducten, welche mit einer bestimmten Menge Braunstein erhalten werden. Dabei wird allerdings bei gleichzeitiger Anwesenheit der anderen genannten Manganverbindungen, welche auch mit Salzsäure Chlor entwickeln und mit Schwefelsäure erwärmt oxydierend wirken, nicht der Superoxydgehalt des Braunsteins, aber doch sein Wirkungswerth in technischer Beziehung festgestellt.

Der Braunstein muss zu diesen Bestimmungen höchst fein gepulvert und gut gemischt sein, und wenn er trocken geprüft werden soll, einige Zeit

bei 115 bis 120° im Luftbade erwärmt werden. Von den verschiedenen Methoden der Werthbestimmung des Braunsteins sind folgende hervorzuheben:

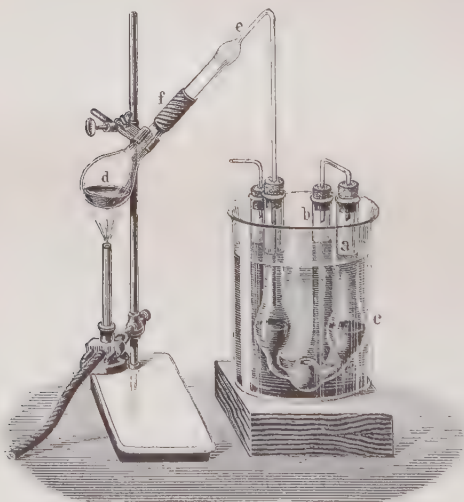
Methode von Bunsen: Gründet sich darauf, dass das durch Salzsäure aus Mangansuperoxyd (auch aus Manganoxyd, -hydroxyd oder -oxyduloxyd) frei werdende Chlor aus Kaliumjodid Jod freimacht und dies mit Natriumthiosulfatlösung Natriumjodid und Natriumtetrathionat bildet:



Es ist dazu  $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumthiosulfatlösung nöthig (24.8 g krystallisiertes Natriumthiosulfat in Wasser zu 1 l gelöst), 1 cbcm = 0.0248 g  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$ , = 0.0127 g J, = 0.00355 g Cl, = 0.00435 g  $\text{Mn O}_2$ .

0.435 g Braunsteinpulver werden in einen kleinen Glaskolben mit 5 bis 8 g concentrirter Salzsäure und etwas Wasser übergossen; er wird sogleich mit einem Kork verschlossen, in dem der kurze Schenkel einer zweimal recht-

Fig. 24.



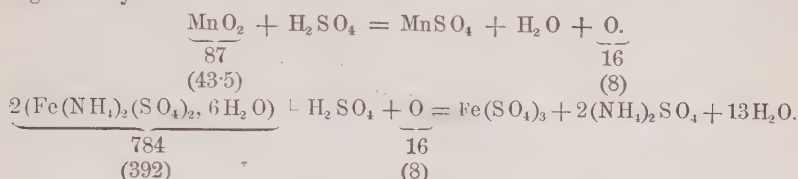
winklig gebogenen Glasröhre steckt, während ihr langer Schenkel in der Nähe des Knies zu einer Kugel aufgeblasen ist und mit seinem Ende auf den Boden einer aussen mit kaltem Wasser umgebenen Stöpselflasche taucht, in der 20 bis 25 cbcm 10-procentige wässrige Kaliumjodidlösung enthalten sind. Der Kolben wird vorsichtig erhitzt, bis das Braunsteinpulver verschwunden, das entwickelte Chlor ausgetrieben und in die Kaliumjodidlösung eingetreten ist; es hat hier eine ä-

quivalente Menge Jod frei gemacht, das in der überschüssigen Kaliumjodidlösung gelöst bleibt. Zu dieser mit Wasser zu verdünnenden Lösung wird sogleich aus einer Bürette  $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumthiosulfatlösung gesetzt, bis die Mischung nur noch wenig gelbbraun erscheint; dann wird etwas frisch bereiteter Stärkmehlelektrolyt zugesetzt und mit dem Zusetzen der Natriumthiosulfatlösung fortgefahren, bis die Lösung kein Jod mehr enthält, die von Jodstärkmehl herrührende blaue Färbung der Mischung nach tüchtigem Durchschütteln verschwunden ist. Aus der verbrauchten Natriumthiosulfatlösung ist die Menge

des Mangansuperoxyds zu berechnen. Sind z. B. zum Lösen des durch Chlor aus 0.435 g Braunstein freigemachten Jods 63 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumthiosulfatlösung verbraucht, so entsprechen diese  $63 \times 0.00435 = 0.27405$  g  $\text{MnO}_2$ , und da diese in 0.435 g Braunstein waren, so enthält er, entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Natriumthiosulfatlösung, 63 Proc. Mangansuperoxyd nach der Gleichung  $0.435 : 0.27405 = 100 : 63$ .

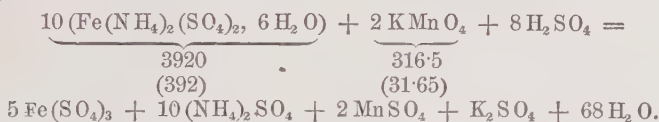
Fresenius verwendet zu dieser Bestimmung einen Apparat, Figur 24, in dem ein Zurücksteigen der Kaliumjodidlösung in den Glaskolben nicht möglich ist. Zwei mit einander verbundene Uförmige Kugelhöhen *a* und *b* nehmen die Kaliumjodidlösung auf, welche zur vollständigen Absorption des Chlors theilweise in dem mit Wasser gefüllten Gefäße *c* stehen. Das Kölbchen *d* ist mit dem Gasleitungsrohr *e* durch eine Kautschukröhre *f* verbunden.

Methode von Graham (Otto): Gründet sich darauf, dass Schwefelsäure mit Mangansuperoxyd (auch mit Manganoxyd, -hydroxyd und -oxyduloxyd) Manganoxydulsulfat und Sauerstoff giebt, von denen letzterer Eisenoxydulsalz sogleich oxydirt:



Es werden 39.2 g Eisenoxydulammoniumsulfat mit Wasser zu 1 Liter gelöst, =  $\frac{1}{10}$ -Normallösung, 1 cbcm = 0.0392 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , = 0.0008 g O, = 0.00435 g  $\text{MnO}_2$ .

0.435 g Braunstein werden in einen Glaskolben gebracht, mit etwa 20 cbcm Wasser und 5 g concentrirter Schwefelsäure gemischt; sogleich wird zu der Mischung eine überschüssige Menge, etwa 100 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normal-eisenoxydulammoniumsulfatlösung gesetzt, die Mischung erwärmt, zuletzt zu gelindem Sieden erhitzt, mit 0.5 l Wasser verdünnt und der Ueberschuss des Eisensalzes mit Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) bestimmt, wobei so lange  $\frac{1}{10}$ -Normalchamäleonlösung (3.165 g  $\text{KMnO}_4$  mit Wasser zu 1 Liter gelöst, s. Seite 652) aus einer Ausgussbürette zugesetzt wird, bis die Mischung eben bleibend roth gefärbt erscheint:

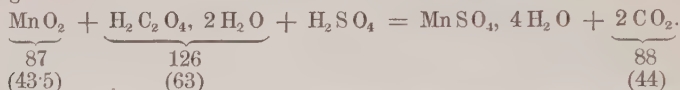


Sind z. B. für die angegebene Menge Braunstein und Eisensalzlösung noch 22 cbcm Chamäleonlösung verbraucht, so sind  $100 - 22 = 78$  cbcm Eisensalzlösung durch Sauerstoff oxydirt; sie entsprechen  $78 \times 0.00435 = 0.3393$  g  $\text{MnO}_2$ , und da diese in 0.435 g Braunstein waren, so enthält er entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Eisensalzlösung, 78 Proc. Mangansuperoxyd nach der Gleichung  $0.435 : 0.3393 = 100 : 78$ .

Nach beiden vorstehenden Methoden wird der Gehalt des Braunsteins an Mangansuperoxyd zu gering gefunden, wenn er Eisenoxydul, z. B. als Eisenoxyduloxyd enthält, weil das entwickelte Chlor oder der frei werdende Sauerstoff zu dessen Oxydation verbraucht wird; nach beiden Methoden wird jedoch die Mangansuperoxydmenge gefunden, die freies Chlor liefern, die oxydierend wirken kann, und das ist für die Beurtheilung des Werthes eines Braunsteins

massgebend. Die absolute Menge des Mangansuperoxyds in solchem eisenoxydullhaltigen Braunstein wird aber bestimmt nach der etwas abgeänderten

Methode von Fresenius-Will (Mohr): Sie gründet sich auf die leichte Zersetzung des Mangansuperoxyds mit Oxalsäure bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Manganoxydulsulfat und Kohlendioxydgas:



Dazu werden verwendet  $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäurelösung: 6.3 g krystallisierte Oxalsäure werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst, 1 cbcm = 0.0063 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , = 0.00435 g  $\text{MnO}_2$ ; ferner  $\frac{1}{10}$ -Normalchamäleonlösung (s. oben), 1 cbcm = 0.003165 g  $\text{KMnO}_4$ , = 0.0063 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , = 0.00435 g  $\text{MnO}_2$ .

Entweder lässt sich die Menge des entwickelten Kohlendioxydgases durch Gewichtsverlust der Mischung bestimmen, oder der Rest unzeretzt gebliebener Oxalsäure feststellen, aus beiden Bestimmungen die Menge des Superoxyds berechnen.

a) 0.435 g Braunsteinpulver werden in den von Rose für Kohlendioxydbestimmung construirten Apparat (I. 733) geschüttet, mit etwa 8 bis 10 cbcm Wasser übergossen, dazu 1 bis 2 g krystallisierte Oxalsäure gesetzt. Dann wird der Apparat mit Schwefelsäure in s zusammengestellt gewogen, durch vorsichtiges Saugen bei b werden etwa 2 cbcm Schwefelsäure von s nach a übergetrieben. Es beginnt lebhafte Gasentwicklung, die schwarze Farbe der Mischung geht allmähig ins Braune über, wird zuletzt rein braun. Wenn die freiwillige Gasentwicklung aufgehört hat, erwärmt man den Kolben so lange, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt. Dann saugt man an dem umgebogenen offenen Ende der Röhre s Luft durch den Apparat, um alles Kohlendioxydgas aus ihm zu entfernen, lässt ihn erkalten und bestimmt nach abermaliger Wägung den Gewichtsverlust desselben als Kohlendioxydgas. Sind z. B. 0.325 g  $\text{CO}_2$  entwickelt, so entsprechen sie 0.3213 g  $\text{MnO}_2$ , und da diese in 0.435 g Braunstein enthalten sind, so enthält er 73.8 Proc.  $\text{MnO}_2$  nach der Gleichung  $0.435 : 0.3213 = 100 : 73.8$ .

b) 0.435 g Braunsteinpulver werden in einem Glaskolben mit 100 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäurelösung und nach und nach mit 1 bis 2 cbcm concentrirter Schwefelsäure vermischt. Die Entwicklung von Kohlendioxydgas beginnt von selbst, wird zuletzt durch Erwärmen der Mischung befördert und ist beendet, wenn alles schwarze Pulver verschwunden ist. Darauf wird die Lösung filtrirt, zur Oxydation des Eisenoxydulsalzes mit Salpetersäure gemischt, gekocht, dann mit 500 bis 700 cbcm Wasser und etwa 5 cbcm Schwefelsäure vermischt, darauf mit einer auf  $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäurelösung titrirten Chamäleonlösung versetzt, bis die Mischung eben bleibend roth erscheint. Dann ist die überschüssig zugesetzte Oxalsäure ersetzt und aus der verbrauchten Menge Chamäleonlösung ist die durch Mangansuperoxyd in Kohlendioxyd verwandelte Oxalsäure zu berechnen. Sind zu 0.435 g Braunstein und 100 cbcm Oxalsäurelösung noch 23.5 cbcm Chamäleonlösung gesetzt, so sind  $100 - 23.5 = 76.5$  cbcm durch Mangansuperoxyd des Braunsteins oxydirt: sie entsprechen  $76.5 \times 0.00435 = 0.332775$  g  $\text{MnO}_2$ , und da diese in 0.435 g Braunstein waren, so enthält er, entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Oxalsäurelösung, 76.5 Proc. Mangansuperoxyd nach der Gleichung  $0.435 : 0.332775 = 100 : 76.5$ .

Eine Bestimmung nach dieser Methode giebt auch genaue Resultate, wenn dem Braunstein Carbonate beigemischt sind, doch muss er zuvor gepulvert mit sehr verdünnter Schwefelsäure übergossen einige Zeit stehen bleiben, um



die Carbonate zu zersetzen, wenn aus der Menge des entwickelten Kohlendioxydgases durch Gewicht die Menge des Mangansuperoxyds bestimmt werden soll.

Anwendung findet Braunstein schon seit den ältesten Zeiten zum Entfärben des Glases. Beim Zusammenschmelzen mit einem durch wenig Eisenoxydul schon bedeutend grün gefärbten Glase oxydirt er das Oxydul zu Oxyd, welches in geringer Menge dem Glase keine sichtbare Färbung ertheilt, aber er ertheilt auch dem Glase an und für sich eine violette Färbung, welche als Complementärfarbe die durch das Eisenoxydul erzeugte grüne Farbe aufhebt; nach dieser Verwendung hieß er früher Glasmacherseife (*sapo vitriariorum*), sein mineralogischer Name Pyrolusit bezieht sich auf diese Verwendung ( $\pi\tilde{\nu}\rho$ , Feuer,  $\lambda\omega\mu$ , waschen). Braunstein dient ferner zur Darstellung vieler Manganverbindungen, von Chlor, Sauerstoff, auch von Firniss.

**Mangansuperhydroxyd.** Es giebt mehrere Mangansuperhydroxyde oder Mangansuperoxyhydrate:

a)  $\text{Mn}_3\text{O}_7(\text{OH})_2 = 4\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$ , bildet sich beim Einwirken von siedender concentrirter Salpetersäure auf Manganhydroxyd, ist nach dem Waschen und Trocknen eine braunschwarze, dichte Masse von erdigem Bruch (Berthier), die nach sorgfältigem Auswaschen sich in reinem Wasser löst. Die Lösung hält sich längere Zeit, scheidet aber auf Zusatz geringer Mengen von Säuren oder Alkalien sogleich Superhydroxyd aus (Gorgeu).

b)  $\text{Mn}_3\text{O}_5(\text{OH})_2 = 3\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich beim Abdampfen einer Lösung von Manganoxydulbromat als schwarzes Pulver aus, das bei 200° Wasser verliert und Superoxyd wird; ein anderes,  $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{OH})_2 = 3\text{MnO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , wird aus einer Mischung von Kaliumpermanganat in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser ausgeschieden (Rammelsberg), es geht bei 100° in das Hydroxyd  $\text{Mn}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$  über, beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd aber in eine Verbindung,  $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  (Morawski und Stingl).

c)  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 = 2\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$ , bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor auf in Wasser vertheiltes Manganoxydulcarbonat (Berthier), scheidet sich beim Mischen einer Manganoxydulsalzlösung mit Alkalihypochlorit- oder Chlorkalklösung aus (S. 722) (Philipps); es ist ein dunkelbraunes, lockeres, aus glänzenden Blättchen bestehendes, abfärbendes, leicht zerreibliches Pulver, das in dunkler Rothglühhitze zugleich Wasser und Sauerstoff entwickelt (Berthier, Winkelblech).

d)  $\text{MnO}(\text{OH})_2 = \text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Sieden von Manganhydroxyd mit verdünnter Salpetersäure (Forchhammer), scheidet sich beim Sieden von Kaliummanganat oder -permanganat mit Schwefelsäure oder Salpetersäure als braunschwarzer Niederschlag aus (Mitscherlich), und scheidet sich bei der elektrolytischen Zersetzung einer alkalischen oder neutralen Manganoxydulsalzlösung am +Pol aus (Wernicke).

**Mangansäure**,  $\text{H}_2\text{MnO}_4 = (\text{OH})_2\text{MnO}_2$ , eine zweibasische Säure, ist nicht isolirt, es sind aber Salze derselben bekannt, Manganate, welche sich durch grüne Farbe auszeichnen, beim Glühen von Mangansuperoxyd mit Oxyden oder Nitraten der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle entstehen. Bereits 1659 wusste Glauber, dass beim Schmelzen von Braunstein mit Aetzkali eine Masse entstehe, dessen wässrige Lösung nach der einen Beschreibung erst purpurfarbig, dann blau, roth und grün, nach der anderen umgekehrt erst

grün, dann blau, endlich roth werde. Scheele gab deshalb der entstandenen Verbindung den Namen „mineralisches Chamäleon“, womit damals überhaupt unorganische Stoffe bezeichnet wurden, welche Farbenwechsel zeigten. Erst 1817 erkannten Chevallot und Edwards, dass beim Zusammenschmelzen des Braunsteins mit vielem Alkalihydroxyd die grüne, mit wenigem die rothe Verbindung entstehe, sie nahmen die Entstehung eines Alkalisalzes einer Mangansäure an, die grüne Verbindung enthielt nach ihrer Ansicht mehr Base als die rothe. Dann unterschied Forchhammer 1820 in dem grünen und rothen Salz zwei verschiedene Säuren, und Mitscherlich untersuchte das grüne mangansaure und das rothe übermangansaure Salz.

Die grüne Lösung der Manganate (s. unten), welche nur bei Gegenwart von Alkalihydroxyd unersetzt bleibt, scheidet auf Zusatz von Säuren keine Mangansäure aus, sondern verwandelt sich meistens in Permanganatlösung (s. diese).

Manganheptoxyd,  $Mn_2O_7$ , ist von Chevallot beobachtet, von Thénard, Aschoff und Terreil untersucht, entsteht bei allmählichem Eintragen von Kaliumpermanganatpulver in sehr abgekühlte concentrirte Schwefelsäure, wobei es in öligen Tropfen niedersinkt, welche sich zu einer dunkelrothbraunen, bei  $-20^\circ$  noch nicht fest werdenden Flüssigkeit vereinigen. Es zersetzt sich an der Luft fortwährend unter Sauerstoffentwicklung, ist hygroskopisch, zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Explosion; es ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, entzündet z. B. Papier, Weingeist u. a. organische Stoffe. In Wasser löst es sich unter Erwärmung, die violettrothe Lösung enthält

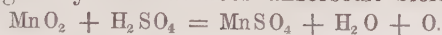
Uebermangansäure (Permangansäure),  $HMnO_4 = OH.MnO_3$ , eine einbasische Säure, welche nur gelöst bekannt ist. Man erhält sie, wenn man ein Manganoxydulsalz (keine Manganhaloidverbindung) mit Salpetersäure und Mennige erhitzt (S. 722), oder die Lösung des Bariumpermanganats mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt ( $Ba(MnO_4)_2 + H_2SO_4 = 2 HMnO_4 + BaSO_4$ ). Ihre Lösung ist violettroth, schmeckt herbe süßlich, metallisch, zersetzt sich schon im Licht, beim Erwärmen, sehr rasch beim Sieden unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Mangansuperhydroxyd; sie wirkt stark oxydirend auf verschiedene Stoffe, scheidet aus Ammoniak sogar Stickstoff aus ( $6 HMnO_4 + 8 NH_3 = 3 Mn_2O_2(OH)_2 + 12 H_2O + 4 N_2$ ).

Salze der Manganoxyde. Bei dem stark basischen Charakter des Manganoxyduls und -hydroxyduls sind die aus ihnen mit Oxyssäuren entstehenden Salze, die Manganoxydulsalze oder Manganosalze, sehr beständig. Wenig beständig sind dagegen die wenigen Verbindungen, welche Manganoxyd und -hydroxyd mit einigen Oxyssäuren bilden, die Manganoxysalze oder Manganisalze. Mangansuperoxyd und Mangansuperhydroxyde geben in der Regel beim Zusammentreffen mit Oxyssäuren unter Sauerstoffentwicklung Manganoxydulsalze (S. 731), doch aber besitzt das Superoxyd mehreren basischen Oxyden gegenüber einen sauren Charakter, denn es bildet mit ihnen constante Verbindungen, Manganite, welche als Salze einer manganigen Säure aufgefasst werden können. Endlich bilden Mangansäure und Uebermangansäure mit Metall-oxiden und Hydroxyden mangansaure Salze oder Mangan-

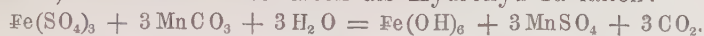
nate und übermangansäure Salze oder Permanganate, welche durch reducirend wirkende organische und unorganische Stoffe leicht unter Bildung von sauerstoffärmeren Manganverbindungen zersetzt werden. Einige dieser Salze werden in der analytischen Chemie gebraucht, können bei Darstellung gewisser pharmaceutischer Präparate gewonnen werden.

1) Manganoxydulsalze, Manganosalze. Entstehen beim Einwirken von Oxysäuren auf Manganoxydul, -hydroxydul und -carbonat gleichzeitig unter Wasserbildung resp. Kohlendioxydgasentwicklung, beim Einwirken der Säuren auf höhere Manganoxyde unter Sauerstoffentwicklung; die in Wasser löslichen lassen sich durch Verdampfen ihrer Lösungen krystallisirt erhalten, die in Wasser unlöslichen aus Lösungen der ersteren durch Alkalisalz der betreffenden Säure als Niederschlag gewinnen. Die Salze sind häufig röthlich, sollen jedoch im reinsten Zustande farblos sein (Völker); sie lösen sich meistens in Wasser, die schwach rosa gefärbten oder farblosen Lösungen reagiren neutral, schmecken etwas zusammenziehend bitterlich salzig. Die wässrige Lösung oxydirt sich an der Luft nicht, giebt aber mit Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd, Chlor u. a., Mangansuperoxyd, nach dem Ansäuern aber Uebermangansäure (Volhard), es lässt sich aus ihr das Mangan durch andere Metalle nicht fällen. Die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich in Salzsäure. Zu nennen sind hier

Manganoxydulsulfat (Manganosulfat),  $\text{MnSO}_4$ , =  $\text{O}_2\text{Mn} \cdot \text{SO}_2$ , krystallisirt gewöhnlich  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Braunsteinpulver wird mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Teig angestossen und dieser in einem hessischen Tiegel anfangs mässig, später zur Rothgluth erhitzt, wobei der grössere Theil des aus dem Eisen des Braunsteins erst entstehenden Eisenoxydsulfats in Säureanhydrid und Oxyd zersetzt wird, das entstandene Manganoxydulsulfat aber unzersetzt bleibt:



Beim Ausziehen des Glührückstandes mit warmem Wasser erhält man eine nicht ganz eisenfreie Mangansalzlösung, die man aber nur mit etwas Manganoxydulcarbonat zu erhitzen braucht, um daraus alles Eisen als Hydroxyd zu fällen:



Dann wird die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdampft. Die bei 20 bis 30° ausgeschiedenen durchsichtigen, röthlichen oder farblosen, tetragonalen Prismen von 2.09 spec. Gew. (Kopp) entsprechen der Formel  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , zuweilen entstehen zugleich Krystallkrusten von  $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die aus unter 6° verdampfter Lösung ausgeschiedenen Krystalle

aber stimmen in Form und Wassergehalt mit Eisenoxydulsulfatkrystallen überein,  $\text{MnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ , die zwischen 7 bis 20° ausgeschiedenen in Form und Wassergehalt mit Kupfervitriolkry stallen,  $\text{MnSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  (Mitscherlich, Regnault). Bei 200° verlieren alle diese Sulfate Wasser bis auf 1 Molekül,  $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ , es hinterbleibt ein gelblichrothes Pulver, das bei höherem Erhitzen wasserfreies farbloses Sulfat wird und sich erst weit über Rothgluth in Manganoxyduloxyd verwandelt.

Das Sulfat löst sich in Wasser, nicht in Weingeist; vom gewöhnlichen krystallisirten Salz,  $\text{MnSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ , lösen nach Brandes 100 Th. Wasser bei 6° = 113, bei 10° = 126·5, bei 75° = 145, bei 101° aber nur 92·7 Th., deshalb scheidet eine warme concentrirte Lösung beim Sieden Salz aus, das sich beim Erkalten der Lösung wieder löst; dies Verhalten wird durch das Vorkommen verschiedener Hydrate in der Lösung bedingt. Mit Alkalisulfaten, auch mit Aluminiumsulfat, vereinigt sich Manganoxydulsulfat zu schön krystallisirenden Doppelsalzen.

Manganoxydulsulfat ist von Ure als Heilmittel bei gichtischen Leiden empfohlen worden.

Manganoxydulcarbonat (Manganocarbonat),  $\text{MnCO}_3$ , =  $\text{O}_2\text{Mn} \cdot \text{CO}$ , kommt als isomorpher Bestandtheil des Spath-eisensteins (S. 633) und Braunspath (S. 218) vor, findet sich selten rein als Manganspath bei Kapnik, bei Vieille in den Pyrenäen; letzterer krystallisirt rhomboëdrisch, erscheint drusenförmig, auch in nierförmigen, kugeligen Aggregaten und derben Massen, ist rosenroth bis himbeerroth, durchscheinend, perlglänzend, hat 3·3 bis 3·6 spec. Gew. Künstlich ist es aus Lösungen von Manganchlorür und Manganoxydulsulfat durch überschüssiges Natriumcarbonat als weisser, wasserhaltiger Niederschlag zu fällen, der abfiltrirt, mit luftfreiem Wasser ausgewaschen und unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure getrocknet werden muss:



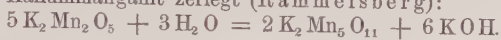
Es ist ein weisses Pulver von 3·13 spec. Gewicht (Schröder), bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert, wird aber beim Glühen unter Kohlendioxydabgabe und Sauerstoffaufnahme in Oxyduloxyd verwandelt ( $3\text{MnCO}_3 + \text{O} = \text{MnMnO}_4 + 3\text{CO}_2$ ). Es löst sich in 7680 Th. reinem, in 3840 Th. mit Kohlensäure gesättigtem Wasser (John); Chlor verwandelt es, wenn in Wasser suspendirt, in Superhydroxyd.

2) Manganoxydsalze (Manganisalze) entstehen beim Einwirken gewisser Oxy Säuren auf Manganoxyd, auch unter Sauerstoffentwicklung auf Mangan-superoxyd. Wird letzteres fein vertheilt mit Schwefelsäure übergossen, so entsteht eine grüne Lösung, die bei 138° dunkelgrünes Manganoxysulfat,

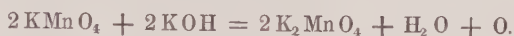


$\text{Mn}(\text{SO}_4)_3$ , ausscheidet, welches sich erst bei  $160^\circ$  unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Aehnlich wird mit concentrirter Phosphorsäurelösung ein Mangan-oxydphosphat in Lösung gewonnen.

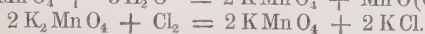
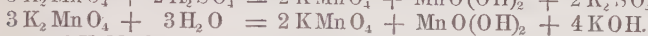
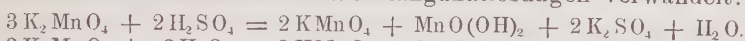
3) Manganite sind als Salze einer manganigen Säure aufzufassen, oder als Verbindungen des Mangansuperoxyds mit Metalloxyden, wurden von Gerber, dann von Risler dargestellt durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Kaliumpermanganat mit wasserfreien Metallchloriden bis zur Rothgluth und Ausziehen des entstandenen Products mit Wasser. Sie sind alle der Formel  $\text{M Mn}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}_{11} = 5 \text{ MnO}_2, \text{ MO}$  entsprechend zusammengesetzt,  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{K}_2$ . Calciummanganit entsteht auch beim Mischen einer Lösung von Manganoxydulnitrat mit überschüssiger Chlorkalklösung als schwarzbrauner Niederschlag und Kaliummanganit,  $\text{K}_2 \text{ Mn}_2\text{O}_5$ , beim Einleiten von Kohlendioxydgas in Kaliummanganatlösung als gelber Niederschlag; beim Erhitzen von Kaliumpermanganat bleibt ein Mangansuperoxydkali,  $\text{K}_2 \text{ Mn}_2\text{O}_5 = \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OK})_2$  oder  $2 \text{ MnO}_2, \text{ K}_2\text{O}$ , zurück, das sich mit Wasser in freies Kaliumhydroxyd und Kaliummanganit zerlegt (Rammelsberg):



4) Manganate, bilden sich durch Oxydation beim Glühen von Mangansauerstoffverbindungen, z. B. von Mangansuperoxyd mit Oxyden und Nitraten der Alkali- oder Erdalkalimetalle, aber auch unter Sauerstoffentwicklung durch Reduction der Permanganate beim Kochen ihrer Lösung mit concentrirter Kalilauge:



Sie sind in der Regel grün, isomorph mit den Sulfaten, lösen sich in Wasser, bleiben aber nur unzersetzt in Lösung bei Gegenwart von Alkalihydroxyd; die grünen Lösungen werden durch Säuren, selbst durch Kohlendioxyd, viel Wasser, auch durch Chlor in violettrothe Permanganatlösungen verwandelt:



Salzsäure freilich zersetzt die Manganate in ihrer Lösung in Manganchlorür (S. 722), alle werden durch organische Stoffe, überhaupt durch oxydirbare Substanzen reducirt, alle zersetzen auch bei  $450^\circ$  Wasserdampf unter Entwicklung von Sauerstoff (I. 280). Das wichtigste Salz ist

Kaliummanganat,  $\text{K}_2 \text{ MnO}_4 = (\text{OK})_2 \text{ MnO}_2$ . Es entsteht neben Manganoxyd, wenn ein Gemenge von 10 Th. feinem Braunsteinpulver mit einer concentrirten Lösung von 12 Th. Kaliumhydroxyd in einem eisernen Gefässe eingedampft und die trockne Masse Dunkelrothglühhitze ausgesetzt wird, oder nach Gregory ein Gemenge von 8 Th. Braunsteinpulver, 10 Th. Kaliumhydroxyd und 7 Th. Kaliumchlorat längere Zeit schwach rothglühend erhalten wird. Die erstere Bildung erfolgt nach der Gleichung



beim Schmelzen unter Luftzutritt oder mit Zusatz von Kaliumchlorat ist die Ausbeute an Manganat grösser. Die erkaltete grüne Masse giebt mit wenig Wasser eine grüne Lösung, welche beim Abdampfen im luftverdünnten Raum das Salz in kleinen Krystallen ausscheidet. Kocht man eine mit concentrirter Kalilauge versetzte Kaliumpermanganatlösung so lange, als sich Sauerstoff entwickelt, so scheidet sie beim Erkalten krystallinisches Manganat aus, dessen Lösung in schwacher Kalilauge beim Verdampfen im luftverdünnten Raum grosse, fast schwarze, metallglänzende Krystalle liefert, welche an der Luft grün werden (Aschoff).

5) Permanganate, Uebermangansaure Salze; Alkalipermanganate entstehen aus den Alkalimanganaten, wenn ihre Lösungen mit Säuren versetzt, mit Kohlendioxyd oder Chlor behandelt, oder auch nur mit vielem Wasser gemischt werden (S. 739); aus den Alkalisalzen lassen sich dann durch Umsetzung mit Metallsalzen Metallpermanganate gewinnen. Die dunkelrothbraunen, beinahe schwarz erscheinenden, glänzenden Permanganate verpuffen auf glühende Kohlen geworfen wie Salpeter, lösen sich in Wasser, ihre purpurrothen Lösungen sind an und für sich haltbar, aber sowie sie etwas freies Alkalihydroxyd enthalten, werden sie nach und nach grün, beim Erhitzen concentrirter Lösungen erfolgt die Farbenänderung unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. Dann sind Manganate gelöst, deren grüne Lösung auf Zusatz von Säuren unter Abscheidung von Mangansuperhydroxyd wieder in purpurrothe Permanganatlösung übergeht. Ebenso wird eine Permanganatlösung sehr leicht durch gewisse organische und unorganische oxydirbare Substanzen nicht nur zu Manganatlösung reducirt, sondern es entstehen daraus auch Manganoxyd und -oxydul, die natürlich bei Gegenwart von Säuren als Salze gelöst bleiben. Das wichtigste Permanganat ist

Kaliumpermanganat, Kali hypermanganicum crystallisatum (Uebermangansaures Kali),  $\text{KMnO}_4$ , =  $\text{OK} \cdot \text{MnO}_3$ . Zur Darstellung desselben leitet man durch die mit siedendem Wasser bereitete Lösung des rohen Kaliummanganats (s. oben) so lange Kohlendioxydgas, bis sie eine purpurrothe Farbe angenommen hat, lässt das entstandene Mangansuperhydroxyd absetzen, oder die Lösung durch Asbest oder Schiessbaumwolle filtriren und nach dem Verdampfen krystallisiren:



Das auskrystallisirte Salz wird auf einem Trichter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und auf einen porösen Ziegelstein ausgebreitet an der Luft getrocknet.

Das mit Kaliumperchlorat isomorphe Kaliumpermanganat bildet grosse, rhombische Prismen, welche in auffallendem Lichte fast schwarz, metallischgrün glänzend sind, im durchfallenden tief purpurroth erscheinen und an der Luft allmählig stahlblau werden, ohne sich weiter zu verändern. Es hat 2.71 spec. Gew. (Kopp), giebt beim Zerreiben ein carmoisinrothes Pulver, löst sich in etwa 16 Th. kaltem, in 2 Th. siedendem Wasser, die kalt bereitete wässrige Lösung (Chamäleonlösung) ist prachtvoll purpurviolettroth.

Wird das Salz mässig erhitzt, so entwickelt es Sauerstoffgas und der Rückstand enthält neben Mangansuperoxyd mehr oder weniger Kaliummanganat ( $2 \text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ ), beim Glühen aber entweicht mehr Sauerstoff und es hinterbleibt braunschwarzes Mangansuperoxydkali,  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  (S. 739) nach der Gleichung



Ueber das Verhalten des Kaliumpermanganats gegen concentrirte Schwefelsäure, die dabei erfolgende Bildung von Manganheptoxyd, oder zweier Mangan-superhydroxyde, s. diese; dabei entwickelt sich ozonhaltiger Sauerstoff, auch ein purpurfarbiger Dampf, es kann Entflammung eintreten. Eine alkalische Kaliumpermanganatlösung geht langsam schon wenig über  $0^\circ$ , rascher beim Sieden, in Kaliummanganatlösung über ( $2 \text{KMnO}_4 + 2 \text{KOH} = 2 \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ), die schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Sauerstoffentwicklung wird durch Zusatz von etwas Mangansuperhydroxyd verhindert (Wanklyn und Cooper).

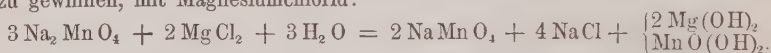
Verhältnissmässig leicht wird das Kaliumpermanganat in Lösung durch oxydirbare organische und unorganische Stoffe reducirt, häufig bis zu Mangan-oxydul herab, öfter nicht ganz so weit, und da mit der Reduction die roth-violette Farbe der Lösung, der Chamäleonlösung, sogleich verschwindet, so eignet sie sich besonders zur maassanalytischen Bestimmung oxydirbarer Körper. Wasserstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff reduciren eine Chamäleonlösung unter Bildung von Manganoxyd, dasselbe entsteht neben Kohlendioxyd und etwas Sauerstoff, wenn Oxalsäure auf Chamäleonlösung einwirkt; langsamer wird aus der Lösung durch Ammoniumhydrosulfid Mangansulfür ausgeschieden, sehr schnell wird sie nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Wasserstoffsulfid, Schwefeldioxyd und Eisenoxydulsalze zu Mangan-oxydul reducirt, das sich sogleich mit der freien Säure zu Sulfat verbindet (S. 721).

In gleicher Weise reducirt eine grosse Zahl organischer Körper unter eigener Oxydation die Chamäleonlösung, nicht nur nach Säurezusatz. Allein bei Anwendung säurefreier Lösung geht die Reduction nicht bis auf Mangan-oxydul herab, sondern nach Morawski und Stingl entsteht eine Verbindung,  $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , welche sich auch bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf ein Mangansuperhydroxyd,  $\text{Mn}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$ , bildet (S. 735); beispielsweise findet die Oxydation des Weingeists durch neutrale Kaliumpermanganatlösung zu Essigsäure statt, nach der Gleichung



Anwendung findet das Kaliumpermanganat bei sehr vielen maassanalytischen Untersuchungen zur Nachweisung und Bestimmung solcher Stoffe, welche durch seine Lösung rasch oxydirt werden; es wird mit Vortheil zur Reinigung gelöster organischer Verbindungen benutzt, wenn es deren färbende Verunreinigungen oxydiren kann, es dient wegen seines kräftigen Oxydationsver-

mögens als Desinfectionsmittel. Für letztere Verwendung wird es fabrikmässig dargestellt, statt seiner auch das billigere Natriumpermanganat. Es wird ein Gemenge von 350 Kg Braunsteinpulver und dem aus 1500 Kg calcinirter Soda gewonnenen Natriumhydroxyd in flachen Gefässen 48 Stunden lang zur dunklen Rothgluth erhitzt, das Product mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch Verdampfen concentrirt oder zur Trockne eingedampft. Auch wird die Lösung, um ihr Manganat vollständig in Permanganat zu verwandeln, mit Schwefelsäure neutralisirt, dann concentrirt, bis sich Glaubersalz ausscheidet, und von diesem getrennt weiter eingedampft. Tessié du Motay und Maréchal verwenden regenerirten Braunstein, schmelzen ihn mit Chilisalpeter zusammen und leiten durch die Schmelze bei 400° einen Luftstrom; das entstandene Natriumpermanganat erschöpfen sie mit Wasser und versetzen die Lösung, um Natriumpermanganat zu gewinnen, mit Magnesiumchlorid:



Mit Schwefel ist Mangan in zwei Verhältnissen verbunden bekannt als

$\text{MnS}$  Mangansulfür.  $\text{MnS}_2$  Mangansulfid.

Mangansulfür (Manganosulfid),  $\text{MnS}$ , ist als Mineral unter dem Namen Manganglanz oder Manganblende bekannt, findet sich selten bei Kapnik und Nagyag in Siebenbürgen, bei Perrote in Mexico; der Manganglanz ist selten tesserall krystallisirt, kommt mehr in derben, körnigen Aggregaten vor, ist eisen- bis bräunlichschwarz, hat 3.9 bis 4 spec. Gew., giebt grünes Strichpulver, verliert bei Luftabschluss erhitzt keinen Schwefel, bei Luftzutritt aber giebt er Schwefeldioxyd und wird graugrün. In Salzsäure ist er ganz als Chlorür löslich.

Künstlich ist es beim Glühen von Manganoxydul-carbonat oder -sulfat im Wasserstoffsulfidgasstrom zu gewinnen (Arfvedson). ist dann ein dunkelgrünes Pulver, das beim Erhitzen schmilzt, beim Erkalten zu einer eisenschwarzen Masse erstarrt. Das beim Mischen einer Manganoxydulsalzlösung mit Alkalisulfid niederfallende fleischfarbene Sulfür ist wasserhaltig, wird die Lösung aber vorher mit etwas Kaliumoxalat vermischt, gekocht, ammoniakalisch gemacht, so fällt daraus Ammoniumsulfid wasserfreies Mangansulfür (Classen); das wasserhaltige oxydirt sich an der Luft unter Braunfärbung, löst sich leicht in Säuren und geht, wenn man es mit einer grösseren Menge gelber Ammoniumhydro-sulfidlösung in Berührung lässt oder damit auf 140 bis 150° in Röhren erhitzt, in ein grünes Pulver über (Muck).

Mangansulfid (Mangansupersulfid, Mangandisulfid),  $\text{MnS}_2$ , die dem Mangansuperoxyd entsprechende Schwefelverbindung des Mangans, findet sich als Hauerit bei Kalinko und Végles in Ungarn gemeinschaftlich mit Schwefel und Gyps in unregelmässigen, dunkelröthlichbraunen, glänzenden Krystallen, giebt bräunlichrothes Strichpulver, verliert beim Erhitzen unter Luftabschluss Schwefel, hinterlässt ihn auch beim Lösen in Salzsäure. Künstlich stellte es Sénarmont durch Erhitzen einer Manganoxydulsalzlösung mit Alkalipoly-sulfid auf 180° dar.

## Chrom. Chromium.

$\text{Cr}^{III}$  Cr. 52.4.  $\text{Cr}^{VI}$  Cr. 104.8.

Das vierwerthige Chrom, welches wie das Eisen und Mangan in einigen seiner Verbindungen zweiwerthig, in anderen als



Doppelatom mit einfacher Bindung als sechswerthiges Elementradikal,  $\text{Cr}_2 = \text{Cr}$ , auftritt, ist für die Pharmacie nur in sofern von Bedeutung, als einzelne seiner Verbindungen als Reagentien bei analytischen Untersuchungen Verwendung finden. Es wurde 1797 von Vauquelin in einem sibirischen Bleierz, einem jetzt Rothbleierz genannten rothen Bleispath aufgefunden, das schon um 1766 bekannt gewesen zu sein scheint. Er erkannte es als das Bleisalz einer eigenthümlichen Säure, in dieser die Sauerstoffverbindung eines neuen Metalls, dem er den Namen Chrom (von *χρῶμα*, Farbe) gab, weil alle seine Verbindungen gefärbt sind.

Chrom gehört zu den seltener vorkommenden Bestandtheilen unserer Erde, bisher ist es nie frei, nur in wenigen Verbindungen aufgefunden worden, von denen am häufigsten das fast ausschliesslich zur Darstellung aller Chromverbindungen gebraucht werdende Chromeisenerz oder der Chromeisenstein,  $\text{FeCrO}_4$ ,  $= \text{FeO}$ ,  $\text{CrO}_3$  zu nennen ist; sein Eisen ist in der Regel durch etwas Magnesium, sein Chrom durch etwas Aluminium ersetzt, ein kleiner Theil des Chroms tritt darin zuweilen auch als Oxydul auf. Er findet sich selten in Octaëdern krystallisirt, gewöhnlich in derben und körnigen Aggregaten in Nestern in Gesteinsmassen eingesprengt, häufig zusammen mit Serpentin; Fundorte desselben sind Grochau in Schlesien, Hofheim in Baiern, Alt-Orsowa im Banat, die Insel Umst an der Nordseite des Baltasundes, er ist in Steiermark, Norwegen, auf den Shetlands-Inseln, in Griechenland, am Ural, in Neucaledonien, an mehreren Orten in den Vereinigten Staaten Nordamerikas gefunden, ist eisen- bis pechschwarz, fett- bis metallglänzend, undurchsichtig, bisweilen magnetisch, hat 4.5 spec. Gew. Von anderen nur selten vorkommenden Chrommineralien sind noch zu nennen Rothbleierz (Krokoit),  $\text{PbCrO}_4$ ; Melanochroit,  $\text{Pb}_3(\text{CrO}_4)_2\text{O}$ ; Vauquelinit,  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)_2\text{O}$ ; in geringer Menge ist Chrom in einigen Silicaten, Augiten und Olivinen, Serpentin und Glimmern, in einzelnen Meteoreisen ist es gefunden, ferner als färbende Substanz im Smaragd, Chrysoberyll und Spinell. In der Sonnenatmosphäre hat A. Cornu auf spectralanalytischem Wege Chrom nachgewiesen.

Chrom ist durch Reduction seiner Oxyde und Chloride zu erhalten: Chromoxyd wird mit  $\frac{1}{8}$  Th. Kienruss gemischt in einem Kohlentiegel stärkster Glühhitze im Gebläsefeuer ausgesetzt ( $\text{CrO}_3 + \text{C}_3 = \text{Cr}_2 + 3\text{CO}$ ) [Richter, Vauquelin]; oder es wird mit einer zu seiner Reduction nicht ganz ausreichenden Menge Kohle in einem Kalktiegel Platinschmelzhitze, oder der Temperatur ausgesetzt, welche bei Anwendung eines kräftigen Gebläses mit zerkleinerten Coaks erreicht wird, dabei entsteht schmelzendes, jedoch nicht zusammenfließendes Chrom, das von Oxyd und krystallinischem Chromoxydkalk umgeben ist (Deville). Beim Glühen eines Gemisches von Bleichromat und Kohle entsteht ein chromhaltiger Bleiregulus, dem verdünnte Salpetersäure

Blei entzieht (Debray). Chrom wird beim Einwirken des galvanischen Stromes auf wässrige chromchloridhaltige Chromchlorürlösung sich an einem, den — Pol bildenden schmalen Platinblechstreifen in spröden, metallglänzenden Blättchen ausscheiden (Bunsen), beim Ueberleiten von Natriumdampf im Wasserstoffgasstrom über rothglühendes Chromchlorid in sehr harten, glänzenden Krystallen erhalten ( $\text{CrCl}_6 + 3\text{Na}_2 = \text{Cr}_2 + 6\text{NaCl}$ ) [Fremy]; es wird aus rothglühendem Chromchlorid auch durch Zink ausgeschieden ( $2\text{CrCl}_6 + 3\text{Zn}_2 = 2\text{Cr}_2 + 6\text{ZnCl}_2$ ) [Wöhler], ebenso krystallisirt aus Kaliumchromchlorid bei Hellrothglühhitze ( $\text{K}_2\text{CrCl}_6 + 3\text{Zn} = \text{Cr}_2 + 2\text{KCl} + 3\text{ZnCl}_2$ ) [Zettnow]. Am einfachsten ist es nach Wöhler's Angabe zu gewinnen: Man drückt ein Gemenge von 1 Th. Chromchlorid und 2 Th. geschmolzenem und nach dem Erkalten wieder gepulverten Kaliumnatriumchlorid (9 Th. KCl und 7 Th. NaCl) in einen gewöhnlichen Schmelztiegel, legt 2 Th. gekörntes Zink darauf, dann wieder eine Schicht Kaliumnatriumchlorid, erhitzt bis zum Sieden des Zinks, mässigt dann die Hitze, nimmt nach 10 Minuten den Tiegel aus dem Feuer und stösst ihn einige Male auf, um das geschmolzene Metall zu vereinigen. Der nach dem Erkalten unter einer Schlacke befindliche Zinkregulus ist mit Chromkrystallen durchsetzt. Er wird in verdünnte Salpetersäure gelegt, die so oft zu erneuern ist, bis alles Zink gelöst ist, Chrom bleibt zurück. Dies wird zuletzt noch einmal mit Salpetersäure erhitzt, um es von dem, das Zink gewöhnlich begleitenden Blei zu befreien, dann mit Wasser abgewaschen und getrocknet.

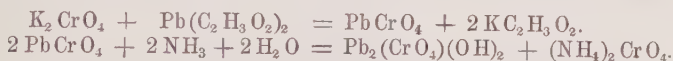
Das nach Wöhler's Methode dargestellte Chrom ist ein hellgraues, schimmerndes, unmagnetisches Pulver, welches aus tannenbaumförmigen Krystallaggregaten mit einzelnen sehr scharfen Rhomboëdern von grossem Glanz und fast zinnweisser Farbe besteht, 6.81 spec. Gew. bei  $25^\circ$  besitzt. Das nach Deville's Angabe dargestellte Chrom schmilzt schwerer als Platin, schneidet Glas, hat die Härte des Korunds, läuft beim Glühen an der Luft gelb und blau an, bedeckt sich erst nach und nach mit einer grünen Oxydschicht. Nur in Glühhitze zersetzt Chrom Wasserdampf, es wird dabei auch nur oberflächlich oxydirt, dagegen bildet es auf geschmolzenes Kaliumchlorat oder Kaliumnitrat geworfen, bei Anwendung des ersteren sogar unter Feuererscheinung, Kaliumchromat. Beim Erhitzen in Chlorgas verglimmt es lebhaft zu Chromchlorid.

Zu erkennen ist Chrom in seinen Verbindungen daran, dass sie beim Zusammenschmelzen mit Borax oder Phosphorsalz in der Löthrohrflamme eine smaragdgrüne Perle geben, deren Farbe in der Reductions- und Oxydationsflamme, auch beim Zusammenschmelzen mit Zinn unverändert bleibt (Unterschied von Kupferverbindungen, S. 555), dass sie ferner beim Zusammenschmelzen auf Platinblech mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, oder nach Bunsen in einer Platindrahtspirale mit Soda unter wiederholtem Zusatz von Salpeter, eine hellgelbe Schmelze von Alkalichromat geben, deren wässrige, mit Essigsäure angesäuerte Lösung in einen Papierstreifen aufgesogen die für Chromate charakteristischen Reactionen mit Blei-, Quecksilberoxyd- und Silbersalzen giebt (s. unten). Nichtleuchtende Gasflammen werden durch Chromverbindungen nicht gefärbt, die Lösung des Chromchlorids giebt aber ein Funkenspectrum mit je einer Linie im Grün und Dunkelblau, das Funkenspectrum des Metalls zeigt sogar eine Anzahl solcher Linien im Grün und Blau.

Für die Erkennung des Chrms in Lösungen seiner Verbindungen ist hervorzuheben, dass Chromoxydsalze sich anders gegen Reagentien verhalten wie chromsaure Salze oder Chromate, die letzteren zum Theil auch durch ganz andere Reagentien nachgewiesen werden als die ersteren.

Aus Chromoxydsalzlösungen, welche bläulichviolett oder grün gefärbt sind, fallen Kalium- oder Natriumhydroxyd: Hellgrünes, etwas alkalihaltiges, im Ueberschuss der Reagentien mit smaragdgrüner Farbe lösliches Chromhydroxyd ( $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{NaOH} + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_6, 6 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$ ), dessen alkalische Lösung nicht nur auf Zusatz von Ammoniumchlorid, sondern schon beim Sieden Chromhydroxyd ausscheidet (Unterschied von Aluminiumverbindungen S. 274); Ammoniak: Grünlichblaues ammoniakalisches Chromhydroxyd, vollständig erst beim Sieden der Mischung, unvollständig oder gar nicht bei Gegenwart von Weinsäure ( $\text{CrCl}_3 + 6 \text{NH}_3 + 9 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_6, 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{NH}_4\text{Cl}$ ); Natrium- oder Ammoniumcarbonat: Hellgrünes, im Ueberschuss der Reagentien schwer lösliches basisches Chromcarbonat, doch nicht bei Gegenwart von Weinsäure oder anderen nicht flüchtigen organischen Säuren; Natriumphosphat: Schweres, bald niederfallendes blauvioletttes Chromoxydphosphat aus bläulichvioletter Lösung sogleich, leichtes voluminöses grünes Phosphat aus grüner Lösung erst nach einiger Zeit; Wasserstoffsulfid: Nichts; Ammoniumsulfid: Graugrünes Chromhydroxyd unter Wasserstoffsulfidentwicklung, doch nicht bei Gegenwart von Weinsäure und anderen organischen Stoffen ( $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{NH}_4\text{HS} + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_6 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{S}$ ). Bariumcarbonat scheidet aus Chromoxydsalzlösungen nach einiger Zeit alles Chrom als Hydroxyd aus, dem etwas basisches Salz beigemengt ist ( $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{BaCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_6 + 3 \text{BaSO}_4 + 3 \text{CO}_2$ ).

Aus Chromatlösungen (Lösungen chromsaurer Salze), von denen die der neutralen Salze gelb, die der sauren meistens roth gefärbt sind, fallen Silbernitrat: Purpurrothes Silberchromat aus Lösungen neutraler Salze, ( $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{KNO}_3$ ), dunkelrothes krystallinisches Silberdichromat aus Lösungen saurer Salze ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{KNO}_3$ ), welche beide in Ammoniak oder Salpetersäure löslich sind; Bleiacetat: Gelbes Bleichromat, das in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Natriumhydroxylösung löslich ist, nach Zusatz von Ammoniaklösung beim Erwärmen in rothes basisches Bleichromat verwandelt wird:



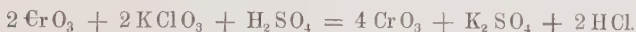
Quecksilberoxydulnitrat: Ziegelrothes basisches Quecksilberoxydulchromat, das beim Sieden mit wenig Salpetersäure prächtig rothes neutrales Chromat wird (S. 490); Quecksilberoxydnitrat: Gelbes, bald ziegelroth werdendes basisches Quecksilberoxydchromat, das in Salpetersäure löslich ist; Bariumchlorid: Hellgelbes, pulvriges, in verdünnter Salpetersäure und Salzsäure lösliches Bariumchromat ( $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaCrO}_4 + 2 \text{KCl}$ ).

In verschiedener Weise lässt sich für die Nachweisung des Chrms das Chromoxyd in Chromsäure oder Chromate überführen:

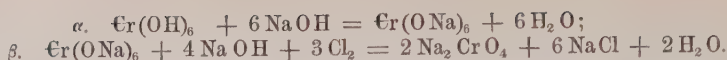
1) Durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Salpeter:



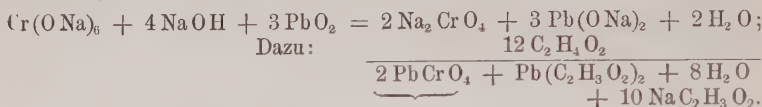
2) Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Kaliumchlorat:



3) Durch Einwirkung von Chlor auf eine stark alkalische Lösung von Chromoxyd in Natronlauge (Vohl):

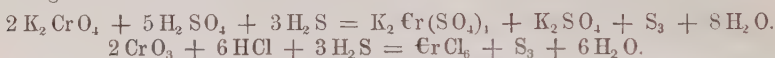


4) Durch Erhitzen einer Chromoxydnatriumlösung (einer Lösung von Chromoxyd in überschüssiger Natronlauge) mit Zusatz von Bleisuperoxyd, Filtriren, Uebersättigen des Filtrats mit Essigsäure, wobei sich Bleichromat ausscheidet (Chancel):

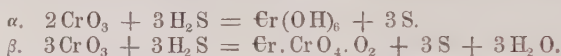


Ebenso leicht lassen sich Chromsäure und ihre Salze zu Chromoxyd oder dessen Salzen reduciren:

1) Durch Sättigen von mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzten Lösungen mit Wasserstoffsulfid:



2) Durch Sättigen der Lösungen mit Wasserstoffsulfid ohne Zusatz von Säuren, wobei neben Schwefel Chromhydroxyd ( $\alpha$ ), oder basisches Chromoxydchromat niederfällt ( $\beta$ ):



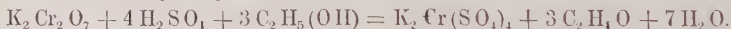
3) Durch Einwirken von Ammoniumhydrosulfid auf die erwärmten Lösungen:



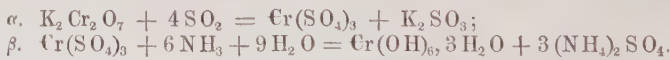
4) Durch Erhitzen der Lösung nach Zusatz concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Chlor:



5) Durch Erhitzen der mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Weingeist vermischten Lösungen, wobei neben Chromoxydsalz der Weingeist zunächst zu Aldehyd oxydirt wird:



6) Durch Schwefeldioxydgas, Mischen der Lösung mit Ammoniak, es scheidet sich Hydroxyd aus:



Von den durch Wasserstoffsulfid aus ihrer Lösung gefällt werdenden Metallen ist das Chrom leicht durch dieses Reagens zu trennen; von dem durch Ammoniumhydrosulfid mit Chrom zusammen gefällt werdenden Eisen, Mangan, Zink, Kobalt und Nickel lässt es sich dadurch trennen, dass man den Niederschlag mit Soda und Salpeter zusammenschmilzt, die Schmelze mit Wasser auskocht, die vom entstandenen Eisen-, Zink-, Kobalt-, Nickel-, theilweis auch Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche neben Alkalisalz alles Chrom als Alkalichromat, auch etwas Mangan als Alkalimanganat und -permanganat enthält nach Zusatz von Weingeist einige Stunden erwärmt, wobei das Mangan als Superhydroxyd ausscheidet, und in der davon abfiltrirten Lösung das Chrom nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Chromat nachzuweisen ist.

Zur quantitativen Bestimmung des Chroms in Chromoxydverbindungen wird es in Chromoxyd übergeführt. Eine gewogene Menge derselben



wird in Wasser, oder wenn das nicht geht, in Salzsäure gelöst, die nicht zu concentrirte Lösung in einer Porcellanschale auf etwa 100° erhitzt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss vermischt und die Mischung bei dieser Temperatur so lange erhalten, bis die über dem ausgeschiedenen Chromhydroxyd befindliche Lösung nicht mehr röthlich, vielmehr ganz farblos erscheint. Den nach dem Absetzen dreimal nach einander durch Decantiren mit Wasser abgewaschenen Niederschlag bringt man auf ein Filter, wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, trocknet darauf Filter mit Inhalt, bringt es in einen vorher gewogenen Platintiegel, glühet es in gleicher Weise wie unter ähnlichen Umständen erhaltenes Aluminiumoxyd (S. 275) und wiegt den Tiegel nach dem Erkalten: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels und 2 bis 3 mg für Gewicht der Filterasche = Gewicht des Chromoxyds,  $\text{CrO}_3$ , von dem 100 Th. = 68.58 Th. Chrom entsprechen.

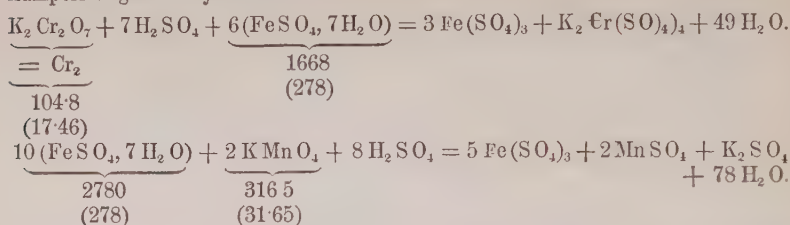
Chromoxydsalze flüchtiger Oxyssäuren oder organischer Säuren hinterlassen, sofern keine feuerbeständige Substanzen zugegen sind, schon bei anfangs mässigem, allmählig stärker werdendem Erhitzen, schliesslich nach dem Glühen reines Chromoxyd, aus dessen Menge ihr Chromgehalt zu berechnen ist. Es kann auch das Chrom in Chromoxydverbindungen quantitativ bestimmt werden, nachdem sie in lösliche Chromsäureverbindungen, Chromate, übergeführt worden sind (S. 745).

Zur quantitativen Bestimmung des Chroms in Chromaten wird es in Bleichromat oder Bariumchromat übergeführt. Die wässrige Lösung einer gewogenen Menge des Chromats wird mit überschüssigem Natriumacetat und Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, dann mit Bleiacetatlösung vermischt, das niederfallende Bleichromat erst durch Decantiren, dann nach dem Sammeln auf einem gewogenen Filter mit Wasser ausgewaschen, das Filter mit Inhalt bei 100° getrocknet und gewogen: Gewicht des Filters mit Inhalt — Gewicht des Filters = Gewicht des Bleichromats,  $\text{PbCrO}_4$ , von dem 100 Th. = 16.2 Th. Chrom, = 31.04 Th. Chromtrioxyd,  $\text{CrO}_3$ , entsprechen. — Oder die wässrige Lösung einer gewogenen Menge des Chromats wird nach mässigem Ansäuern mit Essigsäure mit wenig überschüssigem Bariumchlorid versetzt, das gefällte feinpulvrige Bariumchromat, welches sich nach 12 Stunden abgesetzt hat, möglichst durch Decantiren mit wässriger Ammoniumacetatlösung, nach dem Sammeln auf einem Filter mit wässriger Ammoniumnitratlösung gewaschen, darauf Filter mit Bariumchromat getrocknet und dies möglichst vom Filter getrennt in einem gewogenen Tiegel gelinde geglüht; das Filter aber wird verbrannt, wobei das anhängende Ammoniumnitrat eine Reduction von Chromat durch Filterkohle verhütet, die Asche zum Bariumchromat in den Tiegel gelegt, dieser nochmals erhitzt und nach dem Erkalten gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels und 1 bis 2 mg Filterasche = Gewicht des Bariumchromats,  $\text{BaCrO}_4$ , von dem 100 Th. = 20.67 Th. Chrom, = 39.62 Th. Chromtrioxyd entsprechen. In Chromaten ist das Chrom auch als Chromoxyd quantitativ zu bestimmen, nachdem sie zu Chromoxydverbindungen reducirt worden sind; letzteres geschieht am besten indem man die wässrige Lösung mit Salzsäure und Weingeist vermischt mit Wasserstoffsulfidgas sättigt und erhitzt, oder indem man sie mit concentrirter Lösung von schwefliger Säure vermischt und erwärmt (S. 746), wobei aus der Lösung vor Fällung des Chroms mit Ammoniak der Weingeist durch Verdampfen entfernt werden muss.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Chroms in löslichen Chromaten kann man in folgender Weise verfahren:

Methode nach Schwarz: Gründet sich darauf, dass mit Schwefelsäure angesäuerte Alkalichromatlösung überschüssiges Eisenoxydsulfat zu Eisenoxyd-

salz oxydirt, die Menge des nicht oxydirten Oxydulsalzes hinterher durch Kaliumpermanganat oxydirt wird:

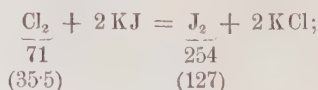
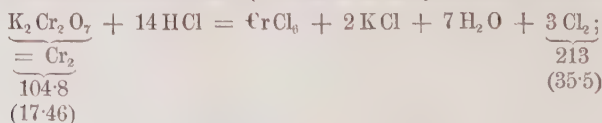


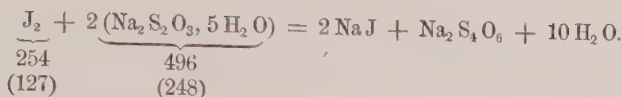
Dazu braucht man eine wässrige Lösung von reinem krystallisirten Eisenoxydulsulfat von bekanntem Gehalt, ausserdem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung, welche 3.165 g Kaliumpermanganat in Wasser zu 1 Liter gelöst enthält, von der 1 cbcm = 0.003165 g  $\text{KMnO}_4$ , = 0.0278 g  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

Man vermischt die mit Schwefelsäure schwach angesäuerte wässrige Lösung einer gewogenen Menge der Chromsäureverbindung mit einer genau gemessenen überschüssigen Menge Eisenoxydulsulfatlösung, schüttelt die Mischung tüchtig durch, verdünnt sie nach einiger Zeit mit luftfreiem Wasser auf 500 cbcm. 100 cbcm dieser Lösung werden nun so lange mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung unter Umschütteln vermischt, bis die Mischung eben bleibend röthlich gefärbt erscheint, darnach ist die Menge des durch Chromsäure oxydirten Eisensalzes, also auch die des Chroms zu berechnen. Sind z. B. zur Lösung von 2.25 g Chromsäureverbindung 60 cbcm Eisenoxydulsulfatlösung (= 12 g  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ) gesetzt und hinterher zur Oxydation des überschüssig zugesetzten Eisenoxydulsalzes für 100 cbcm der auf 500 cbcm verdünnten Lösung 3 cbcm, also für die Gesamtlösung  $5 \times 3 = 15$  cbcm Kaliumpermanganatlösung verbraucht, so entsprechen diese  $15 \times 0.0278 = 0.417$  g Eisensalz; werden diese von 12 g abgezogen, so bleiben 11.583 g, welche durch 2.25 g Chromsäureverbindung oxydirt sind. Diese enthalten 0.7274 g Chrom nach der Gleichung  $278 : 11.583 = 17.46 : 0.7274$ , demnach enthält die Chromsäureverbindung 32.32 Proc. Chrom nach der Gleichung  $2.25 : 100 = 0.7274 : 32.32$ .

Anstatt Eisenoxydulsulfatlösung ist auch Eisenoxydulammoniumsulfatlösung anzuwenden, es entsprechen 392 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O} = 17.46$  g Cr, 1 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung = 0.0392 g Eisensalz. Wenn diese Methode der Chrombestimmung bei in Wasser unlöslichem Bleichromat angewandt werden soll, so muss es mit überschüssigem Eisenoxydulammoniumsulfat gemischt mit Salzsäure innig verrieben, dann mit Wasser übergossen und die filtrirte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung titirt werden.

Methode von Bunsen: Gründet sich darauf, dass Chromate beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure eine gewisse Menge Chlor liefern, die aus Kaliumjodidlösung eine äquivalente Menge Jod frei macht, die durch Natriumthiosulfat bestimmt werden kann (s. Braunsteinanalyse nach Bunsen S. 732):





Dazu braucht man 10-procentige Kaliumjodidlösung, ferner  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung (in 1 l = 24·8 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ ), 1 cbcm = 0·0248 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ , = 0·0127 g J, = 0·00355 g Cl, = 0·00174 g Cr.

Man verfährt bei Ausführung dieser Methode wie bei der der Bunsen'schen Braunsteinprobe, wendet etwa 0·5 g von der chromsauren Verbindung an, übergießt sie in einem 30 bis 40 cbcm fassenden Glaskölbchen mit 20 bis 25 cbcm rauchender Salzsäure, leitet das sich entwickelnde Chlor in etwa 20 cbcm Kaliumjodidlösung und berechnet nach Bestimmung des frei gewordenen Jods aus den dazu verbrauchten Cubikcentimetern Natriumthiosulfatlösung nach den oben angegebenen Zahlen die Menge des Chroms in dem untersuchten Chromat in Procenten.

Natürlich sind diese beiden Methoden auch bei Bestimmung von Chromtrioxyd in den Chromaten auszuführen; entweder wird die Berechnung gleich auf Chromtrioxyd,  $\text{CrO}_3$ , gemacht, oder die Menge des gefundenen Chroms auf dieses verrechnet: 100 Th. Cr = 191·95 Th.  $\text{CrO}_3$ .

**Verbindungen des Chroms.** Das nach verschiedenen Methoden dargestellte Chrom verbindet sich nicht gleich leicht mit anderen Elementen. Ist es nach Wöhler aus Chromchlorid mit Zink reducirt worden, so oxydirt es sich schwer beim Glühen an der Luft, verbrennt aber in eine mit Sauerstoff angefachte Weingeistflamme gestreut unter Funkensprühen zu Oxyd, verglimmt leicht beim Erhitzen in Chlorgas zu Chlorid und zersetzt in Glühhitze Salzsäure unter Bildung von Chromchlorür; es löst sich leicht in Salzsäure, kaum in verdünnter Schwefelsäure und wird von verdünnter oder concentrirter Salpetersäure gar nicht angegriffen (Wöhler). Dagegen verbrennt das aus rothglühendem Chromchlorid durch Kalium oder Natrium reducirte Chrom schon beim Erhitzen an der Luft bei 200 bis 300° lebhaft zu grünem Oxyd und löst sich nicht nur leicht in Salzsäure, sondern auch in verdünnter Schwefelsäure (Peligot). Auch das elektrolytisch aus chromchloridhaltiger Chromchlorürlösung abgeschiedene Chrom verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd, aber es löst sich schwer in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und wird von verdünnter Salpetersäure selbst beim Sieden kaum angegriffen (Bunsen). Endlich giebt ein beim Erhitzen von Chromamalgam über 350° im Wasserstoffgasstrom hinterbleibendes amorphes, schwarzes, wenig cohärentes Chrom bei Rothglühhitze unter Erglühen grünes Oxyd, es wird von siedender Schwefelsäure nicht angegriffen, löst sich dagegen in verdünnter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und langsam in Salzsäure (Moissan). Mit Bromdampf verbindet sich Chrom erst bei Glühhitze unter Feuererscheinung, mit Schwefel beim Er-

hitzen unter wiederholtem Zerreiben; bei längerem Erhitzen bis zur Weissgluth im Stickstoffgase nimmt es dieses auf, bildet ein Chromnitrid,  $N_2Cr_2$  (Briegleb und Geuther). Das oben erwähnte Chromamalgam bildet sich beim Einwirken von Natriumamalgam auf Chromchlorürlösung, es ist flüssig, weniger beweglich als Quecksilber und bedeckt sich an der Luft mit einer Oxydschicht (Moissan).

Mit Chlor und Brom ist Chrom in zwei Verhältnissen verbunden bekannt, mit Fluor nur in einem, mit Jod kennt man bisher keine Verbindung:

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| $CrCl_2$ Chromchlorür. | $CrCl_6$ Chromchlorid. |
| $CrBr_2$ Chrombromür.  | $CrBr_6$ Chrombromid.  |
|                        | $CrF_6$ Chromfluorid.  |

Chromchlorür (Chromochlorid),  $CrCl_2$ , entsteht beim Lösen des Chroms in Salzsäure (Wöhler), beim Glühen desselben im Wasserstoffchloridgase (Ufer) ( $Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$ ), auch bei mässig starkem Erhitzen von Chromchlorid in einem Wasserstoffgasstrome ( $CrCl_3 + H_2 = 2CrCl_2 + 2HCl$ ) (Moberg), es bildet sich oft gleichzeitig neben Chromchlorid bei dessen Darstellung. Weisse, seideglänzende, sehr hygroskopische, beim Erhitzen leicht schmelzende, in Wasser lösliche Krystalle, deren blaue wässrige Lösung sehr leicht Sauerstoff aufnimmt, daher ein kräftiges Reductionsmittel ist, auch unter Braunfärbung reichlich Stickoxydgas absorbirt.

Chromchlorid (Chromichlorid),  $CrCl_6$ , wasserhaltig  $CrCl_6 \cdot 9$  und  $12H_2O$ . Wasserfrei wird es beim Erhitzen von Chrom in Chlorgas erhalten, gewöhnlich das Chrom dazu gleichzeitig aus einem innigen Gemenge von Chromoxyd und Kienruss in Glühhitze reducirt. Man formt aus letzterem unter Zusatz von Stärkmehلكleister kleine Kugeln von halber Wallnussgrösse, glüht sie nach dem Trocknen in einem bedeckten Tiegel durch und füllt damit einen anderen Tiegel, dessen Boden mit einer Oeffnung durchbohrt ist; in dieser ist ein etwa 15 cm langes, nicht zu enges Porcellanrohr eingekittet, dessen innere, wenig hervorragende Mündung mit einem kleinen Tiegel überdeckt ist, um das Hineinfallen der Kugeln zu verhindern. Auf diesen Tiegel wird dann ein zweiter umgekehrt gesetzt, sein Rand mit dem des ersten verkittet, sein Boden zur Abführung des entstehenden Kohlenoxydgases mit einer kleinen Oeffnung durchbohrt. Reichlich wird durch das Porcellanrohr trocknes Chlorgas eingeleitet während der untere Tiegel im Ofen stehend zum Glühen gebracht ist und dabei wird das Feuer so geregelt, dass das entstehende Chlorid sich im oberen Tiegel als Sublimat condensirt. Dies muss nach beendeter Sublimation im Chlorstrom erkalten, damit so lange es heiss ist an der Luft seine Umwandlung in Oxyd vermieden wird. Nachher wird es mit Wasser gewaschen, um es von Aluminiumchlorid zu befreien, das vom Tiegel hinzugekommen ist, dann getrocknet.



Wasserfreies Chromchlorid bildet pfirsichblüthrothe, glänzende, glimmerähnliche Blättchen von 3.03 spec. Gewicht, die sich talkähnlich anfühlen, bei heftigem Glühen im Chlorstrom verdampfen, beim Erhitzen an der Luft unter Chlorabgabe und Sauerstoffaufnahme zu Chromoxyd werden, bei mässigem Erhitzen in trockenem Wasserstoffgasstrom Chlorür, bei starkem Erhitzen auch etwas Metall geben (Moberg). Es löst sich nicht in kaltem und siedendem Wasser, giebt aber mit Wasser von 150 bis 200° eine tiefgrüne Lösung, ist in Säuren unlöslich, wird nur von heissen concentrirten wässrigen Alkalilösungen langsam zersetzt. Leicht giebt es dagegen mit Wasser bei Gegenwart von selbst kleinen Mengen Chromchlorür, Kupferchlorür oder Zinnchlorür grüne Lösungen, welche auch beim Lösen von Chromhydroxyd in Salzsäure ( $\text{Cr(OH)}_3 + 6 \text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ), oder beim Sieden einer mit Salzsäure vermischten Chromsäurelösung ( $2 \text{CrO}_3 + 12 \text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Cl}_2$ ) entstehen. Beim langsamen Verdampfen letzterer Lösung und Erhitzen zuletzt bis 100° hinterbleibt

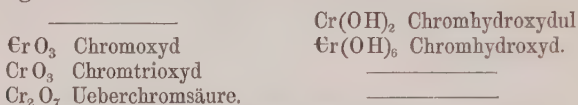
Wasserhaltiges Chromchlorid,  $\text{CrCl}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , als dunkelgrüne, hygroskopische Masse (Moberg), welche beim Glühen im trocknen Chlorstrom wasserfrei wird, beim Erhitzen auf 120 bis 150° an der Luft ein Chromoxychlorid bildet, bei weiterem Erhitzen dunkler wird und bei fortgesetztem Glühen in ganz grünes Oxyd sich verwandelt (Moberg). Wasserhaltige Chromoxychloride bilden sich auch beim andauernden Erwärmen von Chromchloridlösung mit Chromhydroxyd, sie hinterbleiben nach dem Verdampfen der schwarzgrünen Lösung je nach der angewandten Temperatur wechselnd zusammengesetzt (Schiff, Peligot).

Mit Alkalichloriden bildet Chromchlorid Doppelchloride (Deville).

Chrombromür (Chromobromid),  $\text{CrBr}_3$ , entsteht bei gelindem Erhitzen von Chrombromid im Wasserstoffstrom, hinterbleibt als weisse, krystallinische Masse, welche an der Luft Feuchtigkeit aufnehmend zu basischen Chromoxybromiden zerfliesst (Wöhler und Bauck). — Chrombromid (Chromibromid),  $\text{CrBr}_3$ , bildet sich in ähnlicher Weise wie das Chlorid, ist in einer Lösung von Chromhydroxyd in Bromwasserstoffsäure enthalten, es scheidet sich aber nach dem Verdampfen derselben meist Oxybromid aus. Das wasserfreie Bromid bildet schwarze, halbmatt glänzende, hexagonale Schuppen, die das Licht röthlich reflectiren, im durchfallenden olivengrün aussehen. Es verhält sich analog dem Chlorid beim Erhitzen, ist in Wasser unlöslich, löst sich darin aber bei Anwesenheit von etwas Chromchlorür und anderer Reducionsmittel und wird von Alkalien leichter als Chlorid zersetzt (Wöhler und Bauck). — Chromfluorid (Chromifluorid),  $\text{CrF}_3$ , entsteht bei starkem Erhitzen der beim Lösen von Chromoxyd in Flusssäure und Verdampfen gebildeten

grünen krystallinischen Masse in einem Platintiegel, ist dunkelgrün, schmilzt bei hoher Temperatur, ist in höchster Temperatur in glänzenden Octaëdern zu sublimiren (Deville).

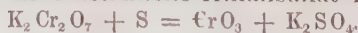
Mit Sauerstoff bildet Chrom drei Oxyde, aber es ist nur das zu einem gehörige Hydroxyd bekannt, während man ein zweites Hydroxyd kennt, dessen entsprechendes Oxyd bisher nicht dargestellt worden ist:



Ausserdem existirt ein Chromoxyduloxyd,  $\text{CrCrO}_4$ .

Chromhydroxydul,  $\text{Cr(OH)}_2$ , ist die dem noch nicht dargestellten Chromoxydul (Chromonoxyd),  $\text{CrO}$ , entsprechende Hydroxylverbindung; es scheidet sich beim Mischen luftfreier Chromchlorürlösung mit ausgekochter, also luftfreier Kaliumhydroxydlösung als braungelber Niederschlag aus ( $\text{CrCl}_3 + 2\text{KOH} = \text{Cr(OH)}_2 + 2\text{KCl}$ ), wird bei Luftabschluss gewaschen und in einer Kohlendioxydatmosphäre neben Schwefelsäure getrocknet dunkler braun. Es ist wenig beständig, schon bei Luftzutritt oxydirt es sich unter Wasserstoffverlust höher, verliert beim Erhitzen Wasser und wird dabei unter Erglühen und Wasserstoffentwicklung in Chromoxyd verwandelt ( $2\text{Cr(OH)}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ). Nur langsam löst es sich selbst in concentrirten Säuren unter Abscheidung von Metall als Chromoxydsalz.

Chromoxyd (Chromioxyd, Chromsesquioxyd),  $\text{CrO}_3$ , kommt unrein und mit Thon gemengt im Chromoer vor, bildet sich beim Erhitzen von Chromtrioxyd unter Sauerstoffentwicklung ( $4\text{CrO}_3 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$ ), von Chromhydroxyd unter Wasserabgabe ( $\text{Cr(OH)}_6 = \text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), auch beim Glühen von Chromhydroxydul an der Luft unter Wasserabgabe und Sauerstoffaufnahme ( $2\text{Cr(OH)}_2 + \text{O} = \text{CrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), ferner beim Glühen von Chromchlorid an der Luft ( $2\text{CrCl}_6 + 3\text{O}_2 = 2\text{CrO}_3 + 6\text{Cl}_2$ ), bei starkem Erhitzen von Chromchloridlösung in zugeschmolzenen Röhren (Sénarmont). Besonders schön wird es beim Glühen von Quecksilberoxydulchromat im bedeckten Tiegel unter Luftabschluss erhalten ( $2\text{HgCrO}_4 = \text{CrO}_3 + 4\text{Hg} + 5\text{O}$ ), unter Erglühen zersetzt sich Ammoniumdichromat beim Erhitzen in Chromoxyd, Wasser und Stickstoff ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ ) (Hages). Glühet man ein Gemenge von Kaliumdichromat und Schwefel (5 : 1), oder von gleichen Theilen Kaliumdichromat und Ammoniumchlorid und wenig Soda in einem bedeckten Tiegel, so hinterbleibt das Chromoxyd nach dem Auswaschen der Masse mit Wasser, welches das entstandene Alkalisulfat resp. Chlorid löst:



Das so gewonnene Chromoxyd ist amorph, lebhaft grün bis dunkelgrün, es ist krystallinisch zu erhalten, wenn man es

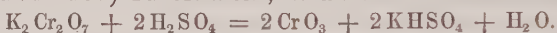
im Gebläsefeuer schmilzt und die Schmelze langsam erkalten lässt, oder es im Sauerstoffgas erhitzt (Sidot), oder anhaltend heftig mit Calciumcarbonat und Bortrioxyd schmilzt (Ebelmen). Auch direct lässt sich krystallinisches Chromoxyd erhalten, wenn man Chromylchloriddampf durch eine stark glühende Porcellanröhre leitet ( $2 \text{CrO}_2 \text{Cl}_2 = \text{CrO}_3 + \text{O} + 2 \text{Cl}_2$ ) (Wöhler), oder Kaliumchromat in trockenem Chlorgas glüht ( $2 \text{K}_2 \text{CrO}_4 + 2 \text{Cl}_2 = \text{CrO}_3 + 4 \text{KCl} + 5 \text{O}$ ) (Fremy), oder wenn man über schwach glühendes Kaliumdichromat langsam Wasserstoffgas fortleitet ( $2 \text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 3 \text{H}_2 = \text{CrO}_3 + 2 \text{K}_2 \text{CrO}_4 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ ) (R. Otto). Das krystallisirte Oxyd ist metallglänzend, schwarz, oder bildet grüne, glänzende Flittern, krystallisirt rhomboëdrisch, ist mit Aluminium- und Eisenoxyd isomorph, hat 5.2 spec. Gewicht (Wöhler), ist sehr hart, schmilzt erst im Knallgasgebläsefeuer, ist dann etwas flüchtig, hinterher nach starkem Glühen in Säuren fast unlöslich.

Es wird bei Weissglühhitze in Kohlenstoffsulfiddampf in Chromsulfür verwandelt, giebt mit Kohle gemengt und in Chlorgas geglühet Chromchlorid. Da es Glasflüsse ausgezeichnet grün färbt wird es in der Porcellanmalerei verwendet.

**Chromhydroxyd.** Das normale Chromhydroxyd,  $\text{Cr}(\text{OH})_6$ , entsteht als hellblauer Niederschlag, wenn eine vollkommen alkalifreie Chromoxydsalzlösung mit Ammoniak versetzt wird. Es ist nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen neben Schwefelsäure der Formel  $\text{Cr}(\text{OH})_6 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$  entsprechend zusammengesetzt, verliert aber schon im Vacuum 3 Mol. Wasser und geht, wenn es bei  $200^\circ$  in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wird, in  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ , bei Rothgluth in Chromoxyd über. Wird es dagegen bei Luftzutritt auf  $200^\circ$  erhitzt, so geht es unter Sauerstoffaufnahme in eine schwarze Verbindung über, ein Superoxyd, da es mit Salzsäure übergebenen Chlorbildung veranlasst. Noch ein anderes Hydroxyd,  $\text{CrO}(\text{OH})_4$ , wird beim Zusammenschmelzen eines Gemenges von gleichen Molekülen Kaliumdichromat und krystallisirter Borsäure und Auslaugen des zurückbleibenden Chromoxydkaliumborats mit Wasser erhalten, es ist nach dem Trocknen und Zerreiben ein prachtvoll grünes Pulver, das als Farbe unter dem Namen Guignet's Grün bekannt ist und viel verwendet wird.

Auch ein lösliches Chromhydroxyd ist 1861 von Graham erhalten worden, als er eine Lösung von frisch gefälltem Chromhydroxyd in Chromchloridlösung der Dialyse unterwarf. Die dunkelgrüne dialysirte Lösung, welche ein sehr basisches Chromchlorid enthält (auf 1 Mol.  $\text{HCl}$  : 33 Mol.  $\text{CrO}_3$ ) bleibt beim Verdünnen mit Wasser, auch beim Sieden unverändert, gelatinirt aber sogleich bei Zusatz einer Spur von Salz.

Chromtrioxyd,  $\text{CrO}_3$ ,  $= \text{O} \cdot \text{CrO}_2$ , das Anhydrid der bis jetzt nicht isolirten, nur in wässriger Lösung bekannten zweibasischen Chromsäure,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $= (\text{OH})_2\text{CrO}_2$ . Bildet sich durch Oxydation von Chromoxyd und Chromhydroxyd, wenn auf diese unter gewissen Verhältnissen z. B. eine Lösung von Kaliumpermanganat einwirkt, oder zu ihrer wässrigen alkalischen Lösung, dann natürlich unter Bildung von Alkalichromat, Kaliumpermanganat, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Quecksilberoxyd, oder Chlor, Jod, besonders Brom zugesetzt werden, oder Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Kaliumchlorat bei Gegenwart von Schwefelsäure, letzteres auch zugleich mit Salpetersäure, auf Chromoxyd einwirken (s. S. 745). Am einfachsten ist es durch Zersetzen von chromsauren Salzen (Chromaten) mit concentrirter Schwefelsäure (Fritzsche), aus dem Bariumchromat auch durch Salpetersäure bei Siedhitze (Siewert, Duvillier) zu erhalten, z. B. aus Kaliumdichromat:



Nach Fritzsche lässt man in eine kalt gesättigte wässrige Lösung von Kaliumdichromat das 1·5-fache Volumen concentrirter Schwefelsäure in dünnem Strahl unter fortwährendem Umrühren einfließen, beim Erkalten der heiss gewordenen Mischung krystallisirt ein Theil des Trioxyds aus. Oder man erwärmt nach Zettnow 300 g Kaliumdichromat mit 500 cbem Wasser und 420 cbem Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung des ersteren, trennt nach 12-stündigem Stehen der Lösung die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Kaliumhydrosulfatkrystallen, vermischt sie auf 80 bis 90° erwärmt mit 15 cbem Schwefelsäure und soviel Wasser, dass das zuerst in rothen Flocken ausscheidende Chromtrioxyd sich wieder löst, verdampft bis zur Krystallhaut und lässt erkalten. Die von dem darnach auskrystallisirten Chromtrioxyd getrennte Mutterlauge giebt bei weiterem Eindampfen noch eine zweite und dritte Krystallisation.

Das krystallisirte Trioxyd darf nicht auf einem Filter gesammelt oder auf Papier ausgebreitet werden, da dies es schon zu Oxyd reducirt, es muss vielmehr auf einem Glastrichter gesammelt und nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer porösen Thonplatte neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke getrocknet werden. Um es möglichst von Kaliumhydrosulfat und Schwefelsäure zu befreien wäscht man es auf einem Asbestfilter mit Hülfe einer Saugpumpe mit concentrirter Salpetersäure (1·46 spec. Gewicht) und erhitzt es hinterher in einer Schale auf 60 bis 80° um es salpetersäurefrei zu erhalten (Bunsen).

Chromtrioxyd erscheint in scharlachrothen, glänzenden,



rhombischen Prismen von 2.787 spec. Gew. (Zettnow); es ist geruchlos, schmeckt herbe sauer aber nicht metallisch, ist hygroskopisch, zerfließt in feuchter Luft zu einer braunrothen Flüssigkeit, schmilzt bei 193°, erstarrt wieder bei 170° zu einer schwarzrothen, metallglänzenden, krystallinischen Masse, zersetzt sich beim Erhitzen auf 250° in Oxyd und Sauerstoff ( $4 \text{CrO}_3 = 2 \text{CrO}_3 + 3 \text{O}_2$ ). Es löst sich sehr leicht in Wasser, die gelbrothe Lösung wirkt giftig, röthet Lackmuspapier, bleicht es aber beim Trocknen, färbt Seide und Haut gelb, es ist auch unzersetzt in kaltem schwachen Weingeist und reinem Aether löslich, ferner in concentrirter Schwefelsäure, aber enthält diese mehr als 16 Proc. Wasser, so zersetzt es sich damit, unter Sauerstoffentwicklung entsteht Chromoxydsulfat ( $2 \text{CrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ).

Durch oxydirbare Substanzen, wie Schwefeldioxyd, Wasserstoffsulfid, Zinnchlorür, viele organische Stoffe wird es zu Oxyd reducirt, ein Theil seines Sauerstoffs wirkt auf jene oxydirend oft sogar sehr energisch, trocknes Trioxyd zersetzt sich beim Auftropfen von starkem Weingeist unter Feuererscheinung, beim Mischen mit etwas Kampherpulver unter Verpuffung (s. S. 745). Dieser leichten Reduction wegen dient Chromtrioxydlösung zuweilen als Oxydationsmittel für gewisse organische Stoffe, noch häufiger aber wird dazu eine Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure angewendet (s. S. 757).

Zu erkennen ist Chromtrioxyd in seiner wässrigen Lösung, in der die Existenz von Chromsäure angenommen werden kann, wie die Chromate (S. 745), zu prüfen ist es auf ihm fast stets in kleinen Mengen anhängende Schwefelsäure: Seine wässrige Lösung wird mit etwas Weingeist und Salzsäure versetzt gekocht, es darf die Lösung des entstandenen Chromisulfats durch Bariumchlorid nicht zu sehr durch ausfallendes Bariumsulfat getrübt werden.

Ueberchromsäure,  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Wird eine concentrirte wässrige Chromtrioxydlösung mit einer concentrirten Wasserstoffsuperoxydlösung gemischt, so entwickelt sich sogleich Sauerstoff, werden aber verdünnte Lösungen beider zusammengeworfen, so nimmt die Mischung eine blaue Farbe an, es ist Ueberchromsäure gelöst, die sich allmählig unter Sauerstoffentwicklung und Entfärbung der Mischung zersetzt ( $\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}(\text{OH})_6 + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{O}_2$ ). Dieselbe blaue Farbe nimmt eine Mischung von Wasserstoffsuperoxydlösung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder Salzsäure an, sie entfärbt sich bald unter Sauerstoffentwicklung und Bildung eines Chromsalzes. Die Ueberchromsäure ist nur gelöst bekannt, man kann sie ihrer wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entziehen, die blaue Aetherlösung ist haltbarer als die wässrige, verliert aber an der Luft Aether, entwickelt Sauerstoff und es hinterbleibt Chromtrioxyd (Barreswil). Die blaue Färbung von Aether durch Ueberchromsäure und ihre Bildung aus Chromtrioxyd durch Wasserstoffsuperoxyd benutzt man zur Nachweisung des letzteren (I. 342).

Beide Oxyde des Chroms, auch das Hydroxydul, bilden Salze und zwar das basische Hydroxydul und Oxyd mit Oxy-säuren Oxydulsalze resp. Oxydsalze, das Trioxyd als Anhydrid der Chromsäure mit Basen chromsaure Salze oder Chromate. Einige dieser Salze bieten pharmaceutisches Interesse.

a) Chromoxydulsalze, Chromosalze, sind, da sie sich leicht oxydiren, wenig und zum Theil nur gelöst bekannt, die löslichen entstehen beim Einwirken der betreffenden Säuren auf das Metall oder das Hydroxydul, die schwer löslichen fallen beim Mischen von Chromchlorürlösung mit dem Alkalisalz der betreffenden Säure nieder. Letztere müssen bei Luftabschluss ausgewaschen werden. Die Salze sind roth, selten blau, lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, werden durch letzteres theilweis zersetzt (Moberg); ihre wässrige Lösung absorbirt wie Eisenoxydulsalzlösung unter Braunfärbung reichlich Stickoxydgas (Peligot).

b) Chromoxydsalze, Chromisalze, entstehen beim Lösen von Chromhydroxyd in Säuren, oder fallen beim Mischen solcher Lösung mit Alkalisalzen der betreffenden Säuren nieder. Die neutralen Salze sind violett oder blau, roth durchscheinend, ihre kalt bereitete wässrige Lösung ist violett, wird aber meistens beim Erhitzen grün und nach längerer Zeit wieder violett, beim Erhitzen nach Zusatz von Salpetersäure bläulich (Comaille). Berzelius und Fremy erklärten diese Farbenänderung aus der Existenz verschiedener Modificationen von Chromoxyd in den gelösten Salzen bei verschiedener Temperatur, Schrötter durch verschiedenen Wassergehalt der gelösten Salze, Krüger, Löwel und Siebert aber erkannten als Ursache dieser Farbenänderung die Umwandlung der gelösten neutralen Salze in basische und saure, die schon bei 80° stattfindet. Daraus erklärt es sich, dass Weingeist aus kalten Chromoxydsalzlösungen den grössten Theil des Salzes unverändert ausfällt, aus siedender Lösung aber entweder gar kein Salz, oder zerfliessliche basische Salze. Letztere sind mit unorganischen Säuren gebildet tiefgrün, mit organischen meistens purpurroth, wie die neutralen Salze in Wasser oder Säuren löslich. Die in Wasser löslichen Chromoxydsalze schmecken widerlich zusammenziehend, ihre Lösung reagirt sauer, alle Salze werden beim Einwirken von Oxydationsmitteln leicht in Chromate verwandelt. Von Chromoxydsalzen ist hervorzuheben:

Chromoxydsulfat (Chromisulfat),  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ , krystallisirt  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$  (Etard); es bildet sich beim Lösen eines bei 100° getrockneten Chromhydroxyds in gleicher Menge concentrirter Schwefelsäure, krystallisirt nach längerer Zeit aus der anfangs grünen, später grünlichblauen Lösung und kann von der Mutterlauge getrennt in Wasser gelöst und aus der violetten Lösung durch Zusatz von Weingeist als violettblauer, krystallinischer Niederschlag gefällt werden. Nach Etard scheidet es sich nach dem Einleiten von Aetherdämpfen in eine

Lösung von 100 Th. Chromtrioxyd in 150 Th. Schwefelsäure und 225 Th. Wasser nach einiger Zeit als dichte Krystallmasse aus. Aus concentrirter Lösung in schwachem Weingeist krystallisirt das Salz nach einiger Zeit in kleinen violettblauen Octaëdern, die in absolutem Weingeist unlöslich sind.

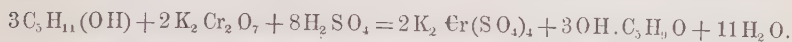
Beim Erhitzen geht das Sulfat in ein grünes Salz über, welches in absolutem Weingeist leicht mit blauer Farbe löslich ist, ebenso wird dies grüne Salz, ein Gemisch basischer und saurer Salze, beim Sieden der Sulfatlösung gebildet.

Wasserfreies Chromisulfat ist aus dem krystallisirten beim Uebergiessen mit Schwefelsäure, Erhitzen auf 190° und weiteres Erhitzen der zuerst entstehenden hellgelben Masse zu erhalten; es ist roth, in Wasser unlöslich, in Säuren schwer löslich.

Ausser dem neutralen Chromoxydsulfat giebt es mehrere basische Sulfate. Wird Chromhydroxyd statt in concentrirter, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung verdampft, so bleibt ein amorphes, im durchfallenden Licht roth erscheinendes basisches Sulfat,  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2\text{O}$ , zurück, beim Sieden der Lösung scheidet sich ein noch basischeres ab.

Wie Aluminiumsulfat hat auch Chromoxydsulfat grosse Neigung mit Alkalisulfaten sich zu den Alaunen entsprechend zusammengesetzten Doppelsalzen zu verbinden, welche auch Chromalaune genannt werden (S. 286). Der am meisten gebrauchte Chromalaun ist

Kaliumchromalaun (Kaliumchromisulfat),  $\text{K}_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Er krystallisirt leicht aus einer genügend weit eingedampften gemischten Lösung von gleichen Molekülen beider Sulfate, entsteht ferner bei der Reduction von Kaliumdichromat durch oxydirbare Substanzen bei Gegenwart von Schwefelsäure, z. B. beim Einleiten von Schwefeldioxydgas in eine mit Schwefelsäure gemischte erwärmte Kaliumdichromatlösung ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2 = \text{K}_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), bei allmähligem Hinzumischen von 38 Th. krystallisirter Oxalsäure zu einer erkalteten Lösung von 29.5 Th. Kaliumdichromat und 39 Th. Schwefelsäure ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{K}_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_4 + 6\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) (Liebig), bei anhaltendem Erhitzen derselben sauren Lösung nach Zusatz von Amylalkohol, der dabei in Baldriansäure verwandelt wird:



Beim Abdampfen der erhaltenen Lösungen, resp. nach dem Abdestilliren der gebildeten Baldriansäure, hinterbleibt ein grüner, zäher Rückstand, dessen wässrige grüne Lösung nach einiger Zeit dunkelrothviolett wird und dann oft sehr schön ausgebildete Chromalaunkrystalle ausscheidet. Sie sind dunkelrothe, glänzende Octaëder, erscheinen in dünnen Schichten im durchfallenden Lichte rubinroth, lösen sich in 7 Th. kaltem Wasser. Die schmutzig blane Lösung wird beim Erhitzen über 70° dunkelgrün, nimmt aber nach längerer Zeit wieder die ursprüngliche Farbe an; die grün gewordene Lösung, welche für sich keine Chromalaunkrystalle ausscheidet, giebt solche beim Hinzubringen eines Krystalles von Chromalaun oder eines andern Alauns (Gernez).

Der Chromalaun findet in der Färberei und Druckerei zum Fixiren von Farben auf Zeugstoffen, sowie zum Gerben Verwendung und wird dazu in grösserer Menge als Nebenproduct bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffs,

des Anthracens,  $C_{14}H_{10}$ , mittelst Kaliumdichromats und Schwefelsäure zu Oxyanthracen zwecks Alizarinbereitung gewonnen.

Der dem Kaliumchromalaun entsprechende Natriumchromalaun krystallisirt wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser nur schwierig, der Ammoniumchromalaun dagegen ist in schönen rubinrothen Krystallen zu erhalten, die sich schwerer als Kaliumchromalaunkrystalle in Wasser lösen.

c) Chromite. Wie Aluminiumoxyd kann auch Chromoxyd starken Basen gegenüber sich als säurebildendes Oxyd verhalten, mit ihnen sich zu Chromiten verbinden. Die Niederschläge, welche durch Alkalihydroxydlösung in violetten und grünen Chromoxydsalzlösungen erzeugt werden sind alkalihaltig, Alkalichromite, sie lösen sich leicht im Ueberschuss von Alkalihydroxyd. scheiden sich aus der Lösung bei theilweisem Neutralisiren mit Säuren, oder auch schon beim Sieden aus. Andere Chromite entstehen beim Zusammenschmelzen von Chromoxyd mit Metalloxyden unter Zusatz von Bortrioxyd bei Weissgluth, nach N. Gerber auch beim Glühen von Kaliumdichromat mit wasserfreien Metallchloriden, so entstehen z. B. Zinkchromit,  $ZnCrO_4$ , Magnesiumchromit,  $MgCrO_4$ , ein solches Chromit, Eisenoxydulchromit ist das wichtigste Chromerz, der Chromeisenstein (S. 743).

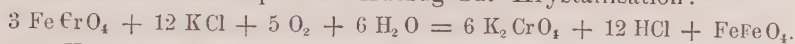
d) Chromsaure Salze, Chromate, sind Salze der hypothetischen zweibasischen Chromsäure,  $H_2CrO_4 = (OH)_2CrO_2$ , welche wohl in Lösungen des Trioxyds existirt, aber beim Verdampfen derselben sich in Wasser und auskrystallisirendes Trioxyd zersetzt. Sie bildet neutrale und saure Salze. In den neutralen sind beide Hydroxylwasserstoffe durch Metallatome ersetzt,  $M_2CrO_4$ , die in Wasser löslichen entstehen beim Sättigen von Chromtrioxydlösung mit Metallhydroxyden, die in Wasser unlöslichen bei wechselseitiger Umsetzung von löslichen Chromaten mit Metallsalzen. Die meisten sind gelb, die in Wasser löslichen krystallisiren gut und sind mit den entsprechenden Sulfaten isomorph. Die sauren Chromate sind keine Hydrochromate, Chromsäure, in der nur ein Hydroxylwasserstoff durch ein Metallatom ersetzt ist, sondern sie sind den Salzen der Dischwefelsäure (I. 392) entsprechend zusammengesetzt, als dichromsaure Salze, Dichromate aufzufassen, als 2 Mol. Hydrochromat weniger Wasser, z. B. das Kaliumdichromat,  $K_2Cr_2O_7 = 2KHCrO_4 - H_2O$ . Sie entstehen aus neutralen Chromaten beim Mischen ihrer Lösungen mit Mineralsäuren, fallen zum Theil aus Alkalidichromatlösungen auf Zusatz gewisser Metallsalze nieder, sind roth, rothbraun, die löslichen krystallisiren gut. Chromate und Dichromate sind sicher nur von Alkalimetallen und alkalischen Erdmetallen, von Thallium und Silber bekannt, neutrale Chromate ausserdem von Blei, Quecksilberoxydul und -oxyd, alle übrigen Schwermetalle scheinen dagegen nur unlösliche basische Salze zu bilden, von einigen kennt man amorphe saure.

Alle löslichen Chromate schmecken bitter, metallisch, wirken giftig. In Glühhitze bleiben neutrale Alkalichromate unver-



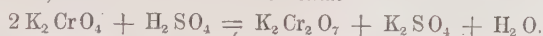
ändert, Alkalidichromate geben unter Sauerstoffentwicklung neben Chromoxyd Chromate, Chromate schwacher Basen, Sauerstoff und Chromoxyd, die in Wasser unlöslichen Chromate geben beim Schmelzen mit Salpeter in Wasser lösliches Kaliumchromat. Alle Chromate werden durch überschüssige Schwefelsäure in Sulfate verwandelt. Von den Chromaten bieten einige Interesse wegen ihrer Verwendung als Reagentien, auch weil sie in der Industrie gebraucht werden.

Kaliumchromat (Gelbes chromsaures Kalium),  $K_2CrO_4$ ,  $= (OK)_2CrO_2$ , entsteht beim Zusammenschmelzen von Chromoxyd mit Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat (S. 745), beim Erhitzen von Kaliumdichromat und Kaliumnitrat (5 : 4) bis zum ruhigen Fluss (v. Kletzensky), beim Neutralisiren einer Kaliumdichromatlösung mit Potasche und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation ( $K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 = 2 K_2CrO_4 + CO_2$ ). Es ist auch aus Chromeisenstein direct zu gewinnen wenn man ihn mit überschüssigem Alkali bei Sauerstoffzutritt glüht: Tilghmann mischt das fein gepulverte Mineral mit Kreide und Kaliumchlorid, erhitzt das Gemenge in einer Retorte, leitet während des Erhitzens Luft und überhitzten Wasserdampf dazu, entzieht hinterher dem erkalteten Rückstande das gebildete Chromat mit Wasser und verdampft den Auszug zur Krystallisation:



Kaliumchromat bildet gelbe, rhombische Prismen von 2·711 spec. Gew. bei 3·9°, es ist luftbeständig, färbt sich beim Erhitzen vorübergehend roth, schmilzt unzersetzt in höherer Temperatur, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Es giebt mit Wasser eine gelbe, sehr färbende Lösung, welche alkalisch reagirt, kühlend und anhaltend bitter metallisch schmeckt und beim Verdampfen erst etwas Dichromat, darnach neutrales Chromat auskrystallisiren lässt. 100 Th. Wasser lösen bei 0° = 58·9, bei 20° = 62·94, bei 60° = 71·02, bei 100° = 79·1 Th. Salz, die gesättigte Lösung siedet bei 104·2°. In Weingeist ist es unlöslich.

Beim Erhitzen des mit Kohle, Schwefel und anderen reducirend wirkenden Substanzen gemengten Salzes wird daraus leicht Chromoxyd und ein anderes Kaliumsalz gebildet, Schwefeldioxyd reducirt es in seiner Lösung anfangs zu Chromchromat, endlich zu Chromoxydsulfat, Säuren überhaupt, selbst schwache wie Kohlensäure, verwandeln es in Dichromat:

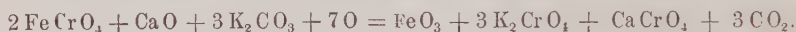


Wird ein Gemenge von gleichen Molekülen Kaliumchromat und Quecksilberchlorid unter Zusatz von soviel Salzsäure zusammengebracht, dass der erst entstehende Niederschlag sich wieder löst, so erhält man aus der Lösung nach dem Concentriren kleine, schwach roth gefärbte Krystalle eines Doppelsalzes, Kaliumchromat-Quecksilberchlorid,  $K_2CrO_4, 2 HgCl_2$  (Darby).

Kaliumdichromat (Rothes chromsaures Kalium),  $K_2Cr_2O_7$ ,

$= (\text{OK})_2\text{O}(\text{CrO}_2)_2$ . Ist das Salz, welches zuerst aus dem Chrom-eisenstein in einigen Fabriken in Glasgow, Havre, in Norwegen, Steiermark und anderen Orten dargestellt wird und zur Gewinnung fast aller anderen Chromverbindungen Anwendung findet. Selten wird dies Mineral ganz rein gefunden, es ist in der Regel in Gestein eingesprengt und wird gewöhnlich mit 42 bis 55 Proc. Chromoxyd (berechnet im reinen Mineral 68 Proc.) verarbeitet.

Solcher Chromeisenstein wird, nachdem er gegläht, gepocht und fein gemahlen ist, mit Kalk und Potasche gemengt, das bei 150" getrocknete Gemenge in einem Flammofen bei starker Rothgluth unter Luftzutritt und fortwährendem Umrühren der Masse oxydirend geschmolzen; es entstehen Eisenoxyd, Kalium- und Calciumchromat unter Kohlendioxydentwicklung:



Nach Beendigung des Röstens wird die erkaltete grünlichgelbe, grüblich gepulverte Masse mit möglichst wenig siedendem Wasser ausgezogen, der Auszug, weil er auch Calciumchromat enthält, mit Potasche versetzt, wodurch das Calcium als Carbonat gefällt wird und Kaliumchromat gelöst bleibt.

Durch den Zusatz einer geeigneten Menge Kalk wird die Oxydation des Chromeisensteins wesentlich erleichtert, indem die Mischung beim Glühen eine breiige Consistenz annimmt und in Folge dessen beim Umrühren besser dem oxydirenden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt ist, als bei Anwendung von Potasche allein, bei der die Masse dünnflüssig wird, das Mineral zu Boden sinkt und mit der Luft nur schwer in Berührung gebracht werden kann.

Der wässrige Auszug der oxydirend geschmolzenen Masse enthält aber erst Kaliumchromat. Zu seiner Umwandlung in Dichromat wird er mit einer vorher zu berechnenden Menge Säure, gewöhnlich Schwefelsäure, vermischt, das Dichromat krystallisirt dann aus der Lösung nach dem Erkalten zuerst aus:



Das Verfahren ist mehrfach abgeändert worden, namentlich ist das Verhältniss zwischen Chromeisenstein, Kalk und Potasche nicht constant. Meistens nimmt man auf 2 Th. Erz 3 Th. Kalk und 1 Th. Potasche, die beiden letzten möglichst rein. Die fertige Schmelze besteht aus Eisenoxyd, Kalium- und Calciumchromat, enthält aber auch Kalium- und Aluminiumsilicate. Sie wird jetzt meistens zur Umsetzung ihres Calciumchromats gleich mit einer heiss gesättigten Kaliumsulfatlösung ausgelaugt, welche das Kaliumsalz in lösliches Kaliumchromat überführt:

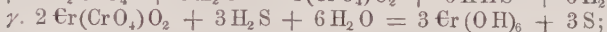
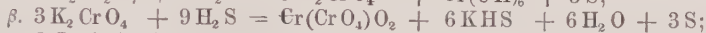


Die nach dem Absetzen des gebildeten Gyps' klare Lösung wird dann in mit Blei ausgelegten Gefässen mit Schwefelsäure von 1.27 spec. Gew. in Dichromatlösung umgewandelt, das rothe Salz scheidet sich daraus zum grössten Theil aus, die von ihm getrennte Mutterlauge, welche Kaliumsulfat enthält, wird wieder zum Auslaugen der nächsten Erzschnmelze verwendet, das Dichromat aber durch Umkrystallisiren namentlich von ihm anhängenden Kaliumsulfat gereinigt.

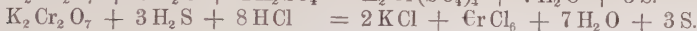
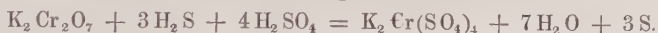
Kaliumdichromat bildet oft grosse, morgenrothe, trikline Krystalle, Prismen oder Tafeln von 2.692 spec. Gew. bei 3.9°; es ist luftbeständig, knistert beim Erhitzen etwas, schmilzt schon unter Rothgluth zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim

Erkalten krystallinisch erstarrt, es zersetzt sich aber in Weissgluth in Chromoxyd und Kaliumchromat unter Sauerstoffentwicklung ( $2 K_2 Cr_2 O_7 = CrO_3 + 2 K_2 CrO_4 + 3 O$ ). Seine Lösung in reinem Wasser ist rothgelb, reagirt sauer, schmeckt kühlend bitter metallisch, wirkt sehr giftig; wahrscheinlich wird das Salz beim Lösen in neutrales Chromat und Chromtrioxyd zersetzt. 100 Th. Wasser lösen bei  $0^\circ = 4.96$ , bei  $10^\circ = 8.47$ , bei  $40^\circ = 29.15$ , bei  $80^\circ = 73$ , bei  $100^\circ = 102.04$  Th. Dichromat, die gesättigte Lösung siedet bei  $104^\circ$ . In Weingeist ist das Salz unlöslich.

Kaliumdichromat wirkt auf oxydirbare Stoffe in gleicher Weise und noch mehr oxydirend wie Chromat, besonders bei Gegenwart von Säuren, die sich mit dem aus ihm reducirten Chromoxyd zu Salzen verbinden können. Z. B. wird in seiner Lösung zuerst durch wenig Wasserstoffsulfid Chromat gebildet, Chromhydroxyd und Schwefel abgeschieden ( $\alpha$ ), dann wirkt Wasserstoffsulfid weiter auf das gelöste Chromat, reducirt es zu niederfallendem braunen, basischen Chromoxydchromat unter Abscheidung von Schwefel ( $\beta$ ); durch grössere Mengen Wasserstoffsulfid wird dann aber auch das braune basische Chromoxydchromat in Chromhydroxyd verwandelt, zugleich Schwefel ausgeschieden ( $\gamma$ ):



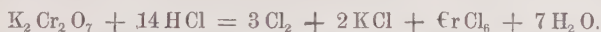
In saurer Lösung wird dagegen das Dichromat in Oxydsalz-, resp. Chlorid sogleich verwandelt unter Abscheidung von Schwefel:



Salzsäure zersetzt Dichromat bei gewöhnlicher Temperatur oder in verdünntem Zustande kaum, werden aber concentrirte Säure und Dichromat (4:3) gelinde erwärmt, so entsteht das Kaliumsalz einer nicht isolirten Chlorechromsäure, Kaliumchlorochromat,  $KCrO_3 Cl$ , das beim Erkalten der Lösung in grossen, rothen Prismen oder Tafeln auskrystallisirt, in Wasser theilweis zersetzt wird, bei  $100^\circ$  Chlor entwickelt (Peligot):



Bei stärkerem Erhitzen des Dichromats mit Salzsäure entwickelt sich aber Chlor und die Chloride des Kaliums und Chroms entstehen:



Wird ein geschmolzenes Gemenge von Natriumchlorid und Kaliumdichromat (10:12) mit 30 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, so destillirt eine dunkelrothe, im reflectirten Licht fast schwarz erscheinende Flüssigkeit über, Chromylechlorid oder Chromacichlorid,  $CrO_2 Cl_2$ ; es siedet bei  $118^\circ$ , hat 1.92 spec. Gew. bei  $25^\circ$  (Thorpe), zersetzt sich heftig mit Wasser unter Bildung von Chromtrioxyd und Wasserstoffchlorid ( $CrO_2 Cl_2 + H_2 O = CrO_3 + 2 HCl$ ).

Die Zersetzung des Dichromats durch Salpetersäure ist von der Temperatur der letzteren und der Dauer ihrer Einwirkung verschieden. Aus einer bei  $60^\circ$  gesättigten Lösung des Dichromats in Salpetersäure von 1.33 spec. Gew. krystallisirt beim Erkalten Kaliumtrichromat,  $K_2 Cr_3 O_{10}$ , in rothen, perlmutterglänzenden Prismen; wird dies länger mit der Säure digerirt, so erhält man Kaliumtetrachromat,  $K_2 Cr_4 O_{13}$ , in glänzenden, rothen Blättchen; dagegen

krystallisiren aus einer heissen Lösung des Dichromats in 12 Th. concentrirter Säure carmoisinrothe Tafeln von Kaliumnitrodichromat,  $KCr_2O_6(NO_2)$ , die sich aus Salpetersäure umkrystallisiren lassen, dann aber granatrothe Krystallblätter von Kaliumnitrotrichromat,  $KCr_3O_9(NO_2)$ , werden.

Mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich das Dichromat beim Erhitzen in Chromalaun und Sauerstoff (s. I. 273), über die oxydirende Wirkung dieses freiwerdenden Sauerstoffs auf organische Stoffe, Schwefeldioxyd, Oxalsäure s. S. 757.

Wie das Chromat bildet auch das Dichromat mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz, aus concentrirter Lösung gleicher Moleküle beider Salze krystallisirt ein Kaliumdichromat-Quecksilberchlorid,  $K_2Cr_2O_7, HgCl_2$ . in rothen, rhombischen Krystallen (Darby).

Zu erkennen ist Kaliumdichromat an seinen physikalischen Eigenschaften, seine Lösung giebt wie die des Kaliumchromats Reactionen auf Chromate (S. 745) und nach Ueberführung seines Chroms in Chromhydroxyd in der von diesem abfiltrirten Lösung Reactionen auf Kalium (S. 11). Seine quantitative Bestimmung s. S. 747. Zu prüfen ist das Dichromat auf fremde Metallsalze: Die Lösung von 1 Th. Salz und 2 Th. Oxalsäure in 40 Th. Wasser muss beim Sieden dunkelviolettroth werden und darf dann durch wenig Wasserstoffsulfidgas nicht verändert, auf Zusatz von überschüssigem Alkalihydroxyd nur grün gefärbt, dann selbst beim Sieden nicht getrübt werden; auf Sulfate: Seine wässrige Lösung (1:100) darf mit Salpetersäure angesäuert durch Bariumchlorid nicht getrübt werden; andere Säuren werden am besten in einer alkalischen Lösung des Salzes gesucht, nachdem sie mit Wasserstoffsulfidgas reducirt und filtrirt worden ist.

Kaliumdichromat, Kaliumchromat und freie Chromsäure lassen sich in folgender Weise von einander unterscheiden: Mangansulfat färbt Kaliumchromatlösung gelbroth, die Mischung giebt beim Sieden einen schwarzbraunen Niederschlag, Kaliumdichromatlösung bleibt unverändert; Natriumthiosulfat scheidet aus Dichromatlösung braunes Chromsuperoxyd aus, aus Chromatlösung nicht. Chromsäurelösung fällt aus Kaliumjodidlösung Jod, Dichromat nicht (E. Donath).

Anwendung findet Kaliumdichromat zur Darstellung fast aller Chromverbindungen, als Reagens bei analytischen Untersuchungen, zur Reinigung von Quecksilber, zur Oxydation vieler organischer Stoffe gleichzeitig mit Schwefelsäurezusatz, auch zur Chlorbereitung, es wird im Zeugdruck und den Zeugfärbereien, zur Dintefabrikation, gemeinschaftlich mit Gelatine zu Abdrücken negativer Photographien um farbige Bilder zu erzeugen gebraucht, eine 1-procentige wässrige Lösung des Salzes wirkt schon antiseptisch.

Bleichromat,  $PbCrO_4 = O_2Pb.CrO_2$ , kommt im Ural bei Beresowsk, in Brasilien bei Congonhas do Campo als Mineral Rothbleierz genannt vor und zwar in glänzenden, durchscheinenden, rothen monoklinen Krystallen von 5.9 bis 6 spec. Gew. Es scheidet sich beim Mischen einer neutralen Bleisalzlösung mit Kaliumchromat- und Kaliumdichromatlösung als gelber, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure oder Kaliumhydroxydlösung leicht löslicher Niederschlag aus; beim Erhitzen schmilzt es unzersetzt zu einer braunen, beim Erkalten strahlig



erstarrenden Flüssigkeit, es zersetzt sich nur in sehr hoher Temperatur in Chromoxyd, basisches Bleichromat und Sauerstoff. In der Hitze oxydirt es alle organischen Stoffe vollständig, wird deswegen bei der Analyse organischer Stoffe, namentlich in der Elementaranalyse, angewendet (I. 709), wobei hinterher das reducirte Bleichromat durch Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen wieder in Chromat verwandelt wird. Seiner schönen gelben Farbe wegen wird es als Malerfarbe gebraucht, es heisst Chromgelb, mit Gyps oder Bleisulfat gemengt Cölner Gelb; letzteres wird durch Digeriren von Gyps oder gefälltem Bleisulfat mit Kaliumchromatlösung dargestellt.

Beim Maceriren von Bleichromat mit Kalilauge, oder beim Kochen desselben mit Kaliumchromatlösung geht es in schön rothes, krystallinisches basisches Bleichromat,  $\text{Pb}_2\text{CrO}_4\text{O}$ , über, das auch beim Eintragen des Chromats in schmelzenden Salpeter entsteht, nach dem Auswaschen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt. Dies basische Chromat ist in Wasser unlöslich, in Kaliumhydroxidlösung löslich, giebt an Säure Blei ab, wird als Malerfarbe, Chromroth oder Chromzinnober genannt, gebraucht.

Legt man in ein breiiges Gemenge von Bleichromat und Kalilauge ein Stück festes Kaliumhydroxyd, so scheiden sich nach einiger Zeit mikroskopische, gelbe, prismatische Kaliumchromatkrystalle und nebenher goldglänzende Schüppchen von Bleioxyd aus; beide geben, mit Wasser behandelt, ein ziegelrothes Gemisch von Chromgelb und Chromroth. Gleiches Verhalten zeigt ein Gemenge von Bleioxyd und Kaliumchromat; wird ein inniges Gemenge von 2 Mol.  $\text{PbO}$  und 1 Mol.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  kalt, oder erwärmt und noch warm mit wenig Wasser überschichtet, so geht es in rothes basisches Chromat über, bei überschüssigem Kaliumchromat entsteht neutrales Chromat (Rosenfeld).

Basisches Chromoxydchromat (Chromichromat, braunes Chromoxyd, Chromsuperoxyd, Chromdioxyd),  $\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$ ,  $= \text{CrO}_3, \text{CrO}_3, = 3\text{CrO}_2$ , ist auch als Verbindung von Chromoxyd mit Chromtrioxyd, oder als Chromdioxyd aufzufassen; es entsteht bei mässigem Erhitzen von Chromoxydnitrat, bei theilweiser Reduction von Chromtrioxyd mittelst Weingeists, Schwefeldioxyds, Stickoxyds und anderer Reductionsmittel, fällt beim Mischen von Chromoxydsalzlösungen mit Kaliumchromat nieder, bleibt beim Digeriren von Chromhydroxyd mit wässriger Chromtrioxydlösung, auch beim Erhitzen von Chromhydroxyd an der Luft zurück. Braunes bis braunrothes Pulver, löst sich in Säuren, die Lösungen enthalten Chromtrioxyd und Chromoxydsalz, Alkalien fallen aus solcher Lösung Chromhydroxyd und Alkalichromat bleibt gelöst.

Eisenoxydchromat (Ferrichromat),  $\text{Fe}(\text{CrO}_4)_3$ , scheidet sich aus einer neutralen Eisenchloridlösung beim Mischen mit einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumdichromat als feurig gelber Niederschlag aus, der als Farbe unter dem Namen Sideringelb gebraucht wird.

Mit Schwefel ist Chrom in drei Verhältnissen verbunden bekannt:

Chromsulfür,  $\text{CrS}$ , ist in einem mexikanischen Meteoreisen gefunden, soll aus Chromchloridlösung durch Alkalisulfidlösung als schwarzer Niederschlag gefällt werden. — Chromsulfid,  $\text{CrS}_3$ , bildet sich beim Erhitzen von Chrom mit Schwefel, beim Ueberleiten von Kohlenstoffsulfiddampf über weissglühendes Chromoxyd oder rothglühendes Kaliumdichromat, beim Einwirken von Wasserstoffsulfid auf stark glühendes Chromchlorid oder Chromtrioxyd. Es ist ein

grauschwarzes, metallisch glänzendes Pulver, tritt auch in biegsamen Blättchen von 3.77 spec. Gew. (Schafarik) auf; es wird beim Erhitzen an der Luft unter Schwefeldioxydentwicklung in Oxyd verwandelt, giebt beim Erhitzen in Chlor die Chloride seiner Elemente, löst sich in rauchender Salpetersäure nicht. Es kann nicht auf nassem Wege dargestellt werden, da es durch Wasser sich in Hydroxyd unter Wasserstoffsulfidentwicklung zersetzt, Ammoniumhydrosulfid fällt daher aus Chromoxydsalzlösungen Chromhydroxyd (S. 745). — Chrompersulfid,  $\text{Cr}_2\text{S}_7$ , soll sich als brauner Niederschlag aus ammoniakalischer Lösung von Kaliumdichromat beim Einleiten von Wasserstoffsulfid ausscheiden.

## Gold. Aurum.

<sup>1111</sup>  
Au. 196.2.

Das Gold gehört zu den ältesten Metallen, ist zu allen Zeiten seines Glanzes und seiner Farbe wegen geschätzt worden. Auf Glanz und Farbe bezieht sich sein Name; im Hebräischen heisst es „Zaháb“, im Sanskrit „hiranya“, die Wurzel beider Worte bedeutet glänzen oder flammen; von der sanskritischen Bezeichnung ist wohl sein griechischer Name χρῦσος genommen, der Name Gold aber dem gothischen „gulth“ nachgebildet, das wahrscheinlich mit „jvalita“ zusammenhängt, dessen Stamm jval glänzen bedeutet. Es galt als König der Metalle, rex metallorum, war von den Alchemisten des Mittelalters der Sonne geweiht und erhielt deren Zeichen ☉. Auf seinen Erwerb war schon frühe das Streben der Menschen gerichtet, sein Besitz galt als der Inbegriff des Glückes nicht nur in jener erträumten Epoche, welche die griechische Mythologie ebenso wie die Edda als goldenes Zeitalter preist, sondern auch in historischer Zeit. Darauf weisen die Sagen vom goldenen Vliess des Aëtes, vom Zuge der Argonauten nach Colchis am östlichen Gestade des schwarzen Meeres hin. Frühzeitig waren hier Goldwäschen im Phasis, einem im Kaukasus entspringenden Flusse, von der Südküste des schwarzen Meeres holten die Griechen das Gold, reiche Goldminen gab es in Lydien, Thracien, Thessalien, die Römer bezogen Gold von Norditalien aus den norischen Alpen. Das Goldland Ophir, dessen im alten Testament gedacht wird, soll nach Carl Mauch das an der Ostküste Afrikas, westlich von Sofala liegende Land gewesen sein. Und nicht selten muss das Gold im Alterthum stellenweis gewesen sein. Dafür spricht seine Verwendung zur Anfertigung von Götzenbildern, zur Verzierung der Tempel, zu Schmuckgegenständen und Münzen. Sein Bedarf steigerte sich mit zunehmender Civilisation der Völker, und als er die Production überstieg, da leistete die Sucht

nach Gold den alchemistischen Bestrebungen Vorschub. Zahlreiche Anhänger der alchemistischen Lehren suchten nach jener geheimnissvollen Substanz, welche in der Hand des Weisen und edle Metalle in Gold verwandeln sollte, aber erfolglos ist ihr Suchen geblieben, künstlich ist niemals Gold erzeugt. Seine Zunahme erfolgte mit dem Auffinden neuer Lagerstätten desselben und der Verbesserung seiner Gewinnung.

Hauptsächlich kommt Gold gediegen vor; es ist dann freilich nicht rein, enthält fast stets Silber, häufig geringe Mengen Kupfer, Eisen u. a. Metalle beigemengt, heisst bei mindestens 36 Proc. Silber Elektrum. Selten sind Golderze, zu nennen sind Goldamalgam,  $\text{Au}_2\text{Hg}_3$ , das in kleinen gelblichen Krystallen im Quecksilber von Mariposa in Californien gefunden ist, Tellurgolderze wie Schrifterz,  $n\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{Au}_2\text{Te}$ , ( $n = 3$  bis  $7$ ), Calaverit,  $7\text{AuTe}_2$ ,  $\text{AgTe}_2$  und  $10\text{AuTe}_2$ ,  $\text{AgTe}$ , Blättererz  $(\text{PbAu})_2$ ,  $(\text{TeSSb})_3$  und  $(\text{PbAu})_4\text{S}_4\text{Te}_3$ . Aber in sehr vielen andern Erzen, z. B. in Schwefelkiesen, kommen Spuren von Gold vor, es wird daraus öfter als Nebenproduct gewonnen. Es ist daher Gold ein sehr verbreitetes Metall, angehäuft findet es sich jedoch nur an wenigen Orten.

Gediegenes Gold kommt als Berggold auf seiner ursprünglichen Lagerstätte in Quarzgängen zusammen mit Schwefelkies, Bleiglanz, Brauneisenstein vor, im Chlorit-, Talk- und Thonschiefer, weniger im Granit, Gneiss und Diorit. Es erscheint schuppig, blättrig, drahtförmig, verzerrt eingewachsen, auch in Körnern, ist oft unsichtbar fein vertheilt. Durch Verwitterung goldführender Gesteine entstehen goldführender Sand, Thon, Kies, das Gold wird aus ihnen mit Wasser fortgeschwemmt, Waschgold aus ihnen ausgewaschen, häufig führen die Flüsse goldhaltigen Sand, wie z. B. der Oberrhein mit allerdings höchstens 5·6 Th. Gold in 10 Millionen Theilen Sand.

In Europa sind die Fundorte für Gold spärlich, sein Vorkommen beschränkt sich auf einige Gruben bei Königsberg in Ungarn, einige Quarzgänge in Siebenbürgen und den Alpen, namentlich auf italienischem Gebiete. Von seiner ursprünglichen Lagerstätte fortgeschwemmt kommt es in Diluvial- und Alluvialschichten in Irland, Schottland, Wales, Devonshire, Spanien vor und ist im Sande vieler Flüsse, namentlich aller von den Alpen kommenden, spurenweis zu finden.

In Asien sind es die am östlichen Ural liegenden Gruben in Central-sibirien, welche das Gold in verwittertem Schwefelkies, auch in Trümmern und Geschieben führen; es findet sich in den Ausläufern des Altaigebirges, aus ihnen bezieht Russland das meiste Gold. Von den übrigen Theilen Asiens kommt kein Gold in den Verkehr, obgleich es stellenweis in Kleinasien, in Ostindien, Hindostan und China gefunden wird.

Von Afrika kommt wenig Gold als Staub und in Körnern nach Europa. Früher wurde es mehr als jetzt im Innern gewonnen, nach der Goldküste ge-

schaft, von dort exportirt, es lieferte namentlich das alte Aethiopien, das heutige Cordofan zwischen Darfur und Abessinien, Goldstaub.

Reichlicher ist Gold in Amerika anzutreffen. In Südamerika ist es Brasilien, welches Gold liefert, wenn auch jetzt lange nicht mehr so viel wie früher, namentlich zwischen 1753—1763. In Chile tritt es in Gängen auf, welche den Granit des Littorale und der Anden durchsetzen, sonst ist es fast nur im Sande einiger Thäler, in allen Nebenflüssen des Francisco. Im venezuelischen Guayana finden sich Goldbrocken bis zu 800 g schwer etwa 1 m tief im Boden in der Nähe goldführender Quarzgänge. Von Nordamerika wird die grösste Menge des jetzt coursirenden Goldes bezogen. Früher lieferten es hauptsächlich einige mexikanische Gruben. ihr Goldreichthum kam aber nach der Entdeckung des edlen Metalls in Californien kaum mehr in Betracht. Die eigentliche Goldregion liegt im Norden Californiens, sie beginnt nahe am Ausfluss des Sacramento, in dessen Sand zuerst 1847 von Sutter Gold gefunden wurde, und erstreckt sich bis zur Bay San Francisco. Hier beim Zusammenreffen zweier Flüsse, des von Norden kommenden Sacramento und des vom Felsengebirge kommenden San Joaquim findet sich Gold in bedeutend mächtigen diluvianischen Ablagerungen, in Kiesen, Sand und Quarz, besonders in vulkanischem und metamorphischem Gestein, auch in porphyrtigen, trachytischen Massen, Talk und Glimmerschiefer. Die Ausbeutung dieser Goldregion hat gleich nach der Auffindung des Goldes sehr bedeutenden Umfang angenommen, der Werth des bis 1855 hier gefundenen Goldes betrug 1275 Millionen Mark, seit der Zeit sinkt aber die Goldproduction. 1853 wurden 102900 Kg. 1863 aber nur 52250 Kg Gold gewonnen. Keineswegs ist aber die goldführende Region auf Californien beschränkt, sie erstreckt sich vielmehr von Süd- und Nordcarolina durch Virginien und Georgia nördlich bis nach Canada.

Australien steht in seiner Goldproduction Nordamerika nicht nach. Durch das ganze australische Festland herrscht die silurische Formation, in deren Quarzgängen sich Gold findet, von Cap York bis Tasmanien ist goldführender Boden, in Neuseeland und Neucaledonien. Goldhaltige Quarzgänge liegen in der Provinz Victoria im Granit und Silur, auch goldhaltige Trümmergesteine sind vorhanden; in Ballarat liegt unter Basalt eine aus Geschieben. Quarzsand und Thon bestehende dünne Schicht, in der das Gold in Körnern und Blättern vorkommt. Im Frühjahr 1851 begann man die Goldlager auszuheben, welche durch Hargreaves bei Summer-Hill-Creek westlich von Sidney in Neu-Südwesten entdeckt waren. Die Ausbeute steigerte sich umsechens, Goldlager wurden in der ganzen Bergkette von Neu-Südwesten aufgedeckt, in der Nähe von Melbourne unglaublich grosse Mengen Gold gegraben, 8 □ Fuss Boden bei Ballarat waren genügend, um sich ein Vermögen zu schaffen. Auch nördwärts von Melbourne fanden sich Goldlager bei Mount Alexander. Zu dieser Zeit hatte die Goldproduction in Australien ihren Höhepunkt erreicht; bis 1870 lieferten die Goldlager von Victoria und Neu-Südwesten für 4.2 Milliarden Mark Gold, jetzt bei ruhigem und regelmässigem Betrieb der Goldgewinnung werden in Australien doch immer noch jährlich für etwa 380 Millionen Mark Gold gewonnen, wovon zwei Drittel auf Victoria kommen. Das australische Gold ist verhältnissmässig sehr rein, ein von Northcote analysirtes enthielt 99.29 Proc. Gold neben wenig Silber, Eisen, Kupfer und Wismuth.

Sonst hat auch im Meerwasser Gold nachgewiesen, allerdings nur in kleinsten Spuren.

Die Gewinnung des Goldes ist je nach seinem Vorkommen verschieden. Kommt es, wie meistens, geliegen vor, so ist sie eine mechanische Trennung des Metalls von der Gesteinsmasse. Ist es in festem Gestein enthalten, so muss dies zunächst zerkleinert werden, hat aber schon die Natur durch Verwitterung desselben für seine Zerkleinerung gesorgt, ist daraus Goldsand entstanden, so



ist aus ihm das specifisch schwere Gold sogleich durch Schlämmen mit Wasser zu gewinnen, oder es wird gleichzeitig Quecksilber zugesetzt, um das fein vertheilte Gold mit diesem zu amalgamiren und ein specifisch schweres Amalgam zu erhalten, das beim Erhitzen Gold hinterlässt.

Die Zerkleinerung goldführender Gesteine erfolgt in Quetsch- und Stampfwerken. Die Quetschwerke bestehen aus schweren, sich gegeneinander drehenden eisernen Walzen, zwischen denen die Gesteine hindurchgehen und je nach der engeren oder weiteren Stellung der Walzen in grössere oder kleinere Stücke zermahlt werden. Bei den Stampfwerken fallen schwere hölzerne, unten mit eisernem Ansatz versehene Stampfer zu 6 bis 8 in einer Reihe auf das Gestein, das auf einer eingemauerten eisernen Unterlage liegt, bis es in feines Pulver verwandelt ist; oft wird dies noch in besonderen Mühlen zu feinstem Pulver gemahlen.

Aus dem künstlich oder durch Verwitterung zerkleinertem goldführenden Gestein, dem Goldsand, wird durch Schlämmen mit Wasser Gold abgeschieden. Der Goldgräber in Californien und Australien schafft seinen Goldstaub in die Nähe wasserreicher Flüsse, um ihn hier zu verwaschen und bedient sich dazu mannigfacher Vorrichtungen, namentlich der Wiege (cradle) oder der Schleusse (sluice). Die einer Kinderwiege sehr ähnliche, am häufigsten angewandte Wiege besteht aus einem 2 bis 2½ m langen hölzernen oder eisernen Kasten, der an einem Ende wenig geneigt, am oberen höheren Ende mit einem Sieb versehen ist. In letzteres kommt der Goldsand hinein, es fliesst fortwährend Wasser durch ihn hindurch, die dabei ausgeschlammten Goldtheilchen kommen auf die geneigte Ebene der Wiege, setzen sich hier hinter darauf angebrachten Querleisten fest. Von Zeit zu Zeit wird eine Auslese der Goldkörner gehalten, sie werden an der Sonne getrocknet. Die statt der Wiege namentlich beim Arbeiten mit grossen Mengen Goldsand angewendete Schleusse besteht aus einer langen Reihe von etwas geneigt stehenden Holztrögen, deren vorderes, etwas verschmälertes Ende in den folgenden passt. Ihr Boden ist durch Holzleisten in längliche schmale Parallelogramme getheilt, in denen sich das aus dem Goldsand wie in der Wiege durch Wasser ausgewaschene Gold ansammelt. Um aber das hierbei ausgewaschene, fein vertheilte Gold nicht zu verlieren, lässt man während des Waschens am oberen Ende der Schleusse auch etwas Quecksilber zufließen, damit sich das Gold amalgamiren kann, als Amalgam hinterbleibt.

In Californien, wo die goldführenden Schichten mächtig sind, wird das Gold, wenn genügende Wassermengen zu Gebote stehen, dem Gestein durch hydraulisches Miniren entzogen. Das in einem hochgelegenen Reservoir angesammelte Wasser lässt man mittelst Schläuche unter einem kräftigen Druck gegen die goldführenden Schichten spritzen, wobei das Gestein weggewaschen wird und Gold zurückbleibt, welches in Schleussen aufgesammelt und hier durch Amalgamiren gewonnen wird.

Das aus dem Sand ausgewaschene Gold ist, wenn es nicht durch gleichzeitiges Amalgamiren gewonnen wurde, in der Regel mit Kies, Titaneisen, Magneteisen und anderen Erzen verunreinigt, es muss zur Reinigung mit Quecksilber ausgezogen werden. Dies geschieht in den sog. Quick- oder Goldmühlen, in denen man das ausgeschlammte Gold, das Waschgold, in besonderen Apparaten in vielfache Berührung mit dem Quecksilber bringt. Je mehr von letzterem zugesetzt wird, je dünnflüssiger wird das Amalgam, fast immer besteht es aus einem krystallinischen und einem flüssigen Theil, von denen der erste der goldreichste ist. Letzterer wird von ersterem getrennt, und während er zur Anquickung neuer Mengen Goldsand dient wird ersterer durch Beutel von weichem Leder oder Zeug gepresst, wobei festes Goldamalgam im Beutel zurückbleibt. Dies wird meistens in cylindrischen Retorten oder

Thongefässen erhitzt, Quecksilber destillirt über und Gold bleibt zurück, das in eiserne Formen gegossen wird.

Vollständiger als durch Schlämmen ist das Gold aus goldführendem Gestein durch Verschmelzen mit einem Metall zu erhalten, mit dem es eine Legirung eingeht, der das Metall aber leicht wieder zu entziehen ist. Ein solches, von Anossow zuerst vorgeschlagenes Verfahren wird meistens in Sibirien befolgt. Der dortige Goldsand wird mit Kalk und eisenoxydreichem Sand gemengt im Kohlenfeuer eines Schachtofens zusammengeschmolzen, wobei der Sand (Kieselerde) sich mit den Basen zu einer leicht schmelzbaren Schlacke vereinigt, während die Kohle das Eisenoxyd reducirt und das reducirte Eisen sich mit dem Gold legirt unter der Schlacke ansammelt. Die Legirung wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, welche Eisen löst, Gold ungelöst lässt, oder sie wird mit Blei zusammengeschmolzen, wobei das Gold vom Eisen ins Blei übergeht. Dies güldische Blei wird dann ähnlich wie silberhaltiges Blei auf Treibheerden unter Gebläsewind erhitzt, bis alles Blei oxydirt als Glätte abgeflossen oder in den Heerd eingezogen ist und das dabei nicht oxydirt werdende Gold auf der Heerdsohle zurückbleibt.

Ist das Gold in Kupfer- und Bleierzen enthalten, so werden diese zu seiner Gewinnung erst geröstet. Die Röstmasse wird mit Wasser ausgewaschen, wobei Bleisulfat und Gold ungelöst bleiben, Kupfersulfat sich löst. Wird dieser Rückstand mit Bleiglanz zusammengeschmolzen, so wird unter Schwefeldioxydgasentwicklung Blei reducirt (S. 386), es legirt sich gleich mit dem Gold, die Legirung hinterlässt beim Erhitzen auf dem Treibheerde das Gold.

Die Extraction goldarmer kiesiger Erze wird häufig nach Plattner's Verfahren ausgeführt. In Californien werden sie erst geröstet, um daraus Schwefel und Arsen zu entfernen, dann mit Wasser befeuchtet in Steinzeuggefässe mit durchlöchernten falschen Böden gebracht. Nachdem sie lose verschlossen sind, leitet man von unten Chlor in die Gefässe, lässt sie, nachdem alle Luft durch Chlor ersetzt ist, 12 Stunden lang stehen, wobei Goldchlorid entsteht. Dies wird hinterher der Masse mit heissem Wasser entzogen, aus der Lösung das Gold durch Eisenvitriol gefällt (s. unten) und dies gesammelt nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen mit Borax und Soda zusammengeschmolzen.

Die jährliche Goldproduction schwankt sehr, sie soll einen Werth von gegen 900 Mill. Mark repräsentiren, und zwar vertheilt sich diese Summe etwa in folgender Weise auf

|  |        |            |
|--|--------|------------|
| Californien und andere Unionsstaaten . . | 200-00 | Mill. Mark |
| Columbien, Neuschottland . . . . .       | 25-80  | " "        |
| Mexico . . . . .                         | 84-00  | " "        |
| Südamerika . . . . .                     | 54-00  | " "        |
| Australien . . . . .                     | 381-00 | " "        |
| Asien . . . . .                          | 34-50  | " "        |
| Afrika . . . . .                         | 9-75   | " "        |
| Russland . . . . .                       | 84-00  | " "        |
| Uebrigcs Europa . . . . .                | 25-50  | " "        |

Gesammtproduction 898-55 Mill. Mark.

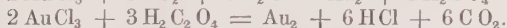
Alles so gewonnene Gold enthält kleine Beimengungen von anderen Metallen, namentlich von Silber, die oft schon auf den Hütten, sonst in besonderen Etablissements abgeschieden werden. Früher geschah diese Goldscheidung durch Zusammenschmelzen des Goldes mit Antimontrisulfid in Graphittiegeln, wobei unter einer Schicht von Antimon-, Arsen- und Kupfersulfid antimonhaltiges Gold sich ausschied, das bei längerem Erhitzen an der Luft das Antimon

als Oxyd verlor und rein wurde. Später wandte man dazu, wie es scheint zuerst im 15. Jahrh. in Venedig, die Quartscheidung an, die ihren Namen der Annahme verdankte, dass die Scheidung des Goldes von Silber durch Salpetersäure nur erfolge, wenn Silber zu Gold wie 3 : 1 in einer Legirung stehe. Ist in der That weniger als 2 bis 3 Th. Silber auf 1 Th. Gold vorhanden, so löst Salpetersäure das Silber nicht vollständig, ist mehr Silber vorhanden, so gelingt zwar seine Lösung, aber das Gold bleibt pulvrig zurück. Das zu reinigende Gold wurde erst mit der durch den Versuch festzustellenden Menge Silber zusammengeschmolzen, dass Silber und Gold wie 3 : 1 im Verhältniss standen, dann die Legirung granulirt in einem Glaskolben mit Salpetersäure von 1.32 spec. Gew. gekocht, das ungelöst gebliebene Gold in einem Tiegel mit Borax und etwas Salpeter zusammengeschmolzen und in Kuchen geformt. Diese Reinigung wurde bis zu Anfang dieses Jahrhunderts allgemein ausgeführt, später zuweilen dahin abgeändert, dass man statt mit Silber das Gold mit seiner 2 bis 3-fachen Menge Zink zusammenschmolz und die granulirte Legirung mit verdünnter Schwefelsäure übergoss, welche nur Zink löste. Dann fing man an die Salpetersäure durch Schwefelsäure zu ersetzen, was d'Arcet zuerst 1802 empfahl.

Jetzt ist die Affination durch Schwefelsäure ganz allgemein gebräuchlich. Die granulirte Goldlegirung wird in Porcellangefässen oder eisernen Kesseln mit Schwefelsäure von 1.848 spec. Gewicht gekocht, wobei sich unter Schwefeldioxydgasentwicklung Kupfer- und Silbersulfat lösen. Die Lösung wird vom ungelöst gebliebenen Gold getrennt, in einer Bleipfanne erkalten gelassen, es krystallisirt Silbersulfat aus und aus seiner wässrigen Lösung wird mittelst Kupferblechstreifen oder Eisen alles Silber reducirt; oder es wird das Silbersulfat mit Eisenblechabfällen geschichtet, wobei sich die Masse unter Abscheidung von Silber stark erhitzt, Eisen- und Kupfersulfat hinterher mit Wasser ausgewaschen werden können (Rössler). Das ungelöst gebliebene Gold wird durch Kochen mit Sodalösung und nachheriges Erhitzen mit Salpetersäure von etwa beigemengtem Bleisulfat und Kupfersulfid befreit, vorher auch wohl noch einige Male mit Schwefelsäure in einem Platingefässe gekocht, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumhydrosulfat gemengt geschmolzen, um alles Silber auszuziehen. Das so gereinigte Gold ist fast rein, wenn die Legirung nicht über 25 Proc. Gold und 10 Proc. Kupfer enthielt.

Eine andere von Miller angegebene Reinigung des Goldes von fremden Metallen beruht darauf, dass letztere beim Schmelzen der Legirung mit hineingeleitetem Chlorgas direct Chloride geben, die sich auf dem schmelzenden Gold ansammeln, das Gold selbst aber hierbei sich nicht in Chlorid verwandelt.

Um reines Gold zu erhalten reducirt man es aus seiner Lösung in Königswasser, also aus Chloridlösung, durch Eisenoxydulsulfat, Eisenchlorür, Schwefeldioxyd, Oxalsäure und andere Stoffe:



Die Goldchloridlösung muss zu diesem Zweck erst durch Verdunsten von Salpetersäure und Chlor befreit werden, dann wird sie mit Wasser verdünnt und direct in die Lösung der reducirend wirkenden Stoffe gegossen, wobei das Gold fein vertheilt ausscheidet. Bei Verwendung sehr kupferreicher Goldlösungen kommt es wohl vor, dass mit dem Gold eine Kupferverbindung niederschlägt, namentlich wenn Oxalsäure verwendet wird; dann muss das reducirt Gold wiederholt mit Ammoniaklösung ausgezogen werden, in der sich jene

Verbindung löst. Das mit Wasser auszuwaschende Gold ist durch Zusammen-schmelzen mit Borax und Soda als Regulus zu erhalten. Nach J. Thomsen fällt Schwefeldioxydgas aus Goldchloridlösung das Gold als zusammenhängende Masse, aus Bromidlösung als feines Pulver, aus Chlorür-, Bromür- und Jodür-lösung als gelbes, metallglänzendes Pulver, er weist auf die ungleiche Wärme-capacität dieser drei Modificationen des Goldes hin.

Gold ist im compacten Zustande glänzend, gelb, hat 19·265 spec. Gewicht bei 13° (Matthiessen), ist sehr politurfähig, krystallisirt in tesserale Formen. Natürlich vorkommendes Gold findet sich zuweilen in kleinen Dodecaëdern und Combinationen von Krystallen, welche oft blättrig, gezahnt und haarförmig erscheinen (Moosgold); es ist weicher als Silber, dehn- und streckbarer als irgend ein anderes Metall: 1 dg Gold lässt sich zu einem 200 m langen Draht ausziehen, zu etwa 560 qm Oberfläche ausschlagen, das ausgeschlagene Gold ist etwa 0·0001 mm dick und lässt das Licht grün bis blau durch. Gold dehnt sich beim Erwärmen von 0 bis 100° um 1 : 682 seiner Länge aus, schmilzt beim Erhitzen unter beträchtlicher Ausdehnung bei 1037° (Becquerel), 1240° (v. Riemsdyk), 1035° (Violle), das geschmolzene Metall sieht blaugrün aus, ist bei höchster Temperatur flüchtig, zieht sich beim Erkalten stärker als andere Metalle zusammen, ist daher zur Anfertigung von Gusswaaren nicht zu gebrauchen.

Gefälltes Gold erscheint so lange es in der Flüssigkeit suspendirt ist roth, lässt blaues Licht durch, ist nach dem Trocknen braun, matt, nimmt aber unter dem Polirstahl Metallglanz an. Das sehr fein vertheilte Polirgold ist zimmtbraun, fällt aus einer sehr verdünnten wässrigen säurefreien Goldchloridlösung auf Zusatz von sehr verdünnter Natronlauge und einer mit wenig Weingeist und Aldehyd versetzten Trauben- oder Milchsüßholzwurmlösung (Weisskopf). Aus concentrirter Goldchloridlösung mittelst Eisenvitriols gefälltes Gold zeigt häufig kleine Hexaëder, das mittelst Oxalsäure gefällte verzerrte Octaëder. Wird eine kalte 10-procentige Goldchloridlösung genau mit gepulvertem Kaliumhydrocarbonat neutralisirt, dazu auf 1 Mol. Goldchlorid 1 Mol. desselben Salzes in gesättigter Lösung gesetzt, die filtrirte Lösung nach und nach mit 5 Mol. gepulverter Oxalsäure vermischt und dann 2 Minuten lang gekocht, so wird das reducirte Gold zu einer cohärenten schwammigen Masse zusammenballen, die Goldtheilchen bilden einen Schwamm, der diesen Zustand beim Trocknen und Glühen beibehält (Prat).

Um Blattgold, Aurum foliatum, zu gewinnen wird sehr reines Gold für sich oder mit etwas Silber legirt in Zaine gegossen, diese werden in 25 mm breite und 1 mm dicke Streifen ausgewalzt, die Streifen in Stücke von 36 mm



zerschnitten und diese erst für sich mit flachen Hämmern zu 5 qcm grossen Stücken ausgeschlagen; eine grössere Zahl derselben wird darauf zwischen Blättern von Kalbstfellpergament auf etwa 4 qdm ausgehämmt, dann noch jedes der Blätter in 4 Th. getheilt zwischen Pergament, später zwischen Goldschlägerhäutchen, der präparirten äussersten Schicht des Blinddarms vom Rinde, geschlagen, bis es die gewünschte Dicke besitzt. Die Blätter werden zwischen rothbraunes Papier gelegt in den Handel gebracht, die bei ihrer Fabrikation entstehenden Abfälle geben mit Honig zerrieben ächte Goldbronze. mit Gummischleim angerieben in einer Muschel eingetrocknet das Muschelgold.

Zu erkennen ist das Gold an seinen physikalischen Eigenschaften, aus seinen Lösungen wird es in S. 769 angegebener Weise leicht reducirt und beim Zusammenschmelzen mit Soda und Borax, Natriumhydrosulfat und Kaliumcyanid in Körnchen erhalten. Auch beim Erhitzen einer Goldverbindung auf einem Kohlenstäbchen in der Reductionsflamme entstehen Goldkörnchen, die sich in Königswasser lösen. Wird mit dieser Lösung Fliesspapier getränkt und ein wenig Zinnchlorürlösung darauf getropft, so färbt sich das Papier purpurroth (s. unten). Goldverbindungen färben eine Flamme nicht, das Funken-spectrum des Goldes zeigt aber sehr helle Linien im Orange und Gelb, auch im Grün und Blau.

Aus Goldlösungen fallen Alkalihydroxyde, wenn sie in unzureichender Menge zugesetzt werden, nach einiger Zeit einen rothgelben Niederschlag, bei Zusatz überschüssiger Reagentien fällt Nichts; Alkalicarbonate: In kalter Goldlösung Nichts, in siedender braunrothes Goldhydroxyd; Alkalihydrocarbonate: Nichts; Ammoniak und Ammoniumcarbonat: Nur in concentrirter Lösung röthlichgelbes Goldoxydammoniak (Knallgold); Wasserstoffsulfid: Aus kalter Lösung braunschwarzes Goldsulfürsulfid, aus siedender Goldsulfür, oder nach Levöl metallisches Gold; Ammoniumhydrosulfid: Braunschwarzes Goldsulfür, das in gelbem schwefelhaltigem Ammoniumhydrosulfid löslich ist, in letzter Lösung überzieht sich ein Zinkstäbchen nach einiger Zeit mit Gold; Zinnchlorid enthaltendes Zinnchlorür: Purpurrothen bis violetten, in Salzsäure unlöslichen Goldpurpur (S. 615), oder die Mischung färbt sich nur so; Kaliumjodid: Gelblichgrünes Goldjodür unter Freiwerden von Jod und schwarzer Färbung der Flüssigkeit; Kaliumcyanid: Gelben, im überschüssigen Reagens löslichen Niederschlag; Kaliumferrocyanür färbt Goldlösung smaragdgrün, Kaliumferricyanid lässt sie unverändert; Natriumphosphat giebt Nichts; Quecksilberoxydulnitrat: Aus Chloridlösung schwarzes Goldoxydul, bei Ueberschuss vom Reagens ein Gemenge von diesem mit Quecksilberchlorür. Zink, Cadmium, Magnesium fallen aus Goldlösungen metallisches Gold braun und voluminös, ebenso Gerbsäure und Gallussäure, Chloralhydrat, fast alle anderen organischen Substanzen aber reduciren daraus schwarzes Goldoxydul, wenn gleichzeitig Alkalihydroxyd zugesetzt und die Mischung erhitzt wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Goldes wird es stets metallisch aus seinen Verbindungen ausgeschieden, dies Gold gewogen. Enthält die Verbindung keine feuerbeständigen Stoffe, so wird eine gewogene Menge in einem gewogenen Porcellantiegel erst gelinde, später stark geglühet, der Tiegel mit seinem Inhalt nach dem Erkalten wieder gewogen, darnach die Menge des zurückgebliebenen Goldes bestimmt und berechnet. Sind ausser Gold feuerbeständige Stoffe vorhanden, so wird die Lösung einer gewogenen Menge Goldverbindung, welche keine freie Salpetersäure, aber etwas Salzsäure enthalten muss, in einer Porcellanschale mit überschüssiger Eisenoxydulsulfatlösung vermischt, die Mischung einige Stunden gelinde erwärmt, darauf das niedergefallene Gold auf einem Filter gesammelt, nach sorgfältigem Auswaschen

mit Wasser in einen gewogenen Tiegel gebracht, das Filter verbrannt, die Asche in den Tiegel gelegt, dieser geglühct und nach dem Erkalten gewogen. Sein Mehrgewicht — 1 mg für Filterasche = Gewicht des Goldes. — Oder es wird das Gold aus der salpetersäurefreien aber schwach schwefelsäurehaltigen Lösung statt durch Eisenvitriol durch Oxalsäure oder Ammoniumoxalat reducirt und nachdem sie etwa 2 Tage lang an einem mässig warmen Ort gestanden hat das Gold gewogen.

Zu prüfen ist das Gold auf vollständige Unlöslichkeit in Salpetersäure und in Salzsäure, auf vollständige Löslichkeit im Gemisch beider Säuren, im fein vertheilten Zustande oder in Blattform auch in Chlor- und Bromwasser. Zu prüfen ist es auf Kupfer und Eisen: Mit ihm zusammen erwärmte, nicht zu concentrirte Salpetersäure darf nach dem Uebersättigen mit Ammoniak nicht blau gefärbt erscheinen (Cu), auch kein rothbraunes Eisenhydroxyd ausscheiden; auf Silber und Blei: Sie werden bei dem Erwärmen des Goldes mit mässig concentrirter Salpetersäure nur dann vollständig gelöst, wenn ihre Menge mehr als 80 Proc. beträgt, aus der verdünnten Lösung würde durch Salzsäure Silberchlorid gefällt werden, aber erst nach dem Verdunsten der überschüssigen Salpetersäure auf Zusatz von etwa  $\frac{1}{3}$  Vol. Weingeist zur concentrirten Lösung durch Schwefelsäure Bleisulfat ausgeschieden werden. Beträgt die Menge des Silbers nicht mehr als etwa 15 Proc., so digerirt man das zu Blech ausgeschlagene Gold mit Königswasser, es darf kein Silberchlorid ungelöst bleiben, auch aus der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser nicht ausscheiden, ferner die Königswasserlösung beim Verdampfen keinen Rückstand geben, aus dessen siedend heisser Lösung in verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Schwefelsäure Bleisulfat fällt. Bei einem Silbergehalt zwischen 15 bis 80 Proc. wird die ausgewalzte Legirung mit einer Mischung von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser erhitzt bis sich Schwefeldioxydgas nicht mehr entwickelt, die Säure zu verdampfen beginnt, dann das Ganze mit heissem Wasser übergossen und die heisse Lösung filtrirt. Dem ungelöst gebliebenen Golde darf Ammoniumtartratlösung kein beigemengtes Bleisulfat entziehen, aus der schwefelsauren Lösung Salzsäure kein Silberchlorid fällen.

Gold findet Verwendung zur Darstellung von Blattgold, das in der Pharmacie zum Ueberziehen von Pillen, in der Technik zum Ueberziehen von Holz, Stein, Gusseisen u. dgl., sowie zum Plattiren von Messing, Bronze und anderen Legirungen verwendet wird. Es dient zur Anfertigung von Schmucksachen und Kunstgegenständen aller Art, wird in feinsten Draht verwandelt, mit dem Gewebe und Fäden übersponnen werden, findet in der Glas- und Porcellanmalerei, sowie zum Decoriren von Thonwaaren Verwendung. Eine grosse Menge Gold wird gemünzt, jedoch nicht für sich, sondern mit Kupfer, jetzt seltener mit Silber oder anderen Metallen legirt; ein kleinerer Theil dient zur Bereitung von Goldsalzen, von denen eins in der Medicin beschränkte Anwendung findet, andere in der Photographie und zur Vergoldung von kupfernen, bronzenen, eisernen Gegenständen, auch von Glas und Porcellan gebraucht werden. Man unterscheidet mehrere Arten der Vergoldung:

1) Zur kalten Vergoldung wird fein vertheiltes Gold durch Verbrennen von leinenen, mit Goldchloridlösung getränkten und wieder getrock-

neten Lättchen dargestellt. dies mittelst eines Korks, der mit einer Lösung von Kochsalz in Essig befeuchtet ist, auf die vorher gereinigte zu vergoldende Fläche gerieben und darnach diese mit Putzpulver polirt.

2) Zur Feuervergoldung, welche hauptsächlich bei Bronze oder Messing anzuwenden ist, wird ein Goldamalgam (2 Au:1 Hg) gebraucht, das möglichst gleichmässig auf die Gegenstände aufgetragen wird, nachdem ihre Oberfläche erst durch Beizen mit starker Salpetersäure, Abreiben mit Bürsten, Waschen und Trocknen gut gereinigt und mittelst Bestreichen mit Quecksilberoxydulnitrat verquickt worden ist. Durch langsam steigendes, nicht zu starkes Erhitzen wird dann das Quecksilber verdampft und durch wiederholtes Reiben der Oberfläche für gleichförmige Vertheilung des zurückbleibenden Goldes gesorgt. Hinterher wird die Oberfläche polirt, auch wohl die Vergoldung noch einmal wiederholt.

3) Bei der Vergoldung durch Ansieden werden 5 g Gold als neutrales Chlorid in Wasser gelöst mit 150 g Kaliumhydrocarbonat versetzt; die alkalische Goldlösung wird zu einer Lösung von 150 g Kaliumhydrocarbonat in 500 cbcm Wasser gesetzt, die Mischung 2 Stunden gekocht, und in diese siedende Lösung die zu vergoldenden, gut gereinigten Gegenstände 15 bis 60 Sekunden eingetaucht, dann werden sie in Wasser abgespült und in Sägespänen getrocknet. Eisen und Stahl, welche auf diese Weise vergoldet werden sollen, müssen zuerst mit einer Kupfersulfatlösung verkupfert werden.

4) Zur galvanischen Vergoldung braucht man eine Kaliumgoldcyanidlösung, welche durch Lösen von Goldchlorid für sich, oder nach Zusatz von etwas Alkalicarbonat in Kaliumcyanid erhalten wird. Die gut gereinigten Gegenstände werden mit dem — Pol einer mässig starken constanten Batterie verbunden, während der + Pol in einem Goldblech endigt. Der Process der galvanischen Vergoldung dauert nur einige Minuten, deshalb hängt man den + Pol nicht ein, sondern bewegt ihn in der Auflösung mit der Hand hin und her, damit die Vergoldung gleichmässig ausfalle. Zur Vergoldungsflüssigkeit löst man 100 g Kaliumcyanid in Wasser zu 1 Liter, löst für diese Lösung 7 g feines Gold in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade vorsichtig zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und setzt diese Lösung zu der des Kaliumcyanids.

Verbindungen des Goldes. Gold nimmt bei keiner Temperatur Sauerstoff auf, wird auch nicht beim Einwirken von Wasser, beim Schmelzen mit Kaliumchlorat oxydirt, wohl aber beim Schmelzen mit Salpeter und Alkalihydroxyden. Es ist nur unter Druck beim Erwärmen mit Jod zu verbinden, löst sich allmählig in Brom, vereinigt sich dagegen leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor. Bei Berührung mit Ammoniumsulfidlösung, oder beim Kochen mit Schwefel und Wasser verbindet es sich oberflächlich mit Schwefel, dagegen nicht direct mit Selen. Mit Phosphor vereinigt es sich zu grauem Goldphosphid,  $Au_2P_3$ , wenn es in seinem Dampf gelinde erhitzt wird, ebenso verbindet es sich beim Erhitzen mit Arsen. Das Gold ist in fast allen Säuren unlöslich, nur in Selensäure löslich, aber löslich ist es in Königswasser, in Chlor entwickelnden Lösungen, in einer Mischung von Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure, etwas auch in einem Gemisch von Sal-

petersäure und Schwefelsäure, in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure.

Von den Legirungen, welche Gold beim Zusammenschmelzen mit anderen Metallen bildet, sind die mit Kupfer und Silber besonders hervorzuheben. Bei der geringen Härte des reinen Goldes nutzt es sich beim Gebrauch rasch ab, die Legirungen mit jenen Metallen aber sind viel härter, daher zur Anfertigung von Münzen und Schmucksachen geeigneter als reines Gold; letzteres wird nur zu Blattgold, in der Glas- und Porcellanmalerei verwendet. Ein Zusatz von Kupfer macht das Gold aber nicht nur härter, sondern auch leichter schmelzbar und färbt es roth. Solche Legirung heisst rothe Karatirung, denn früher, theilweis auch noch jetzt, wurde ihr Goldgehalt in Karat angegeben, die Mark Gold =  $\frac{1}{2}$  Pfund, = 24 Karat; 24 karätiges Gold war reines Gold, 18 karätiges eine Legirung von 18 Th. Gold mit 6 Th. Kupfer oder Silber, oder mit beiden. Jetzt wird er in 1000 Theilen angegeben, 1000 ist der Feingehalt von reinem Gold, 900 der von 9 Th. Gold und 1 Th. Kupfer, 750 der von 18 Th. Gold und 6 Th. Kupfer u. s. w. Eine Legirung des Goldes mit Silber ist hellgelb, heisst weisse Karatirung oder grünes Gold, da es bei nicht zu wenig Silber grüngelb erscheint; Legirungen von Gold, Kupfer und Silber heissen gemischte Karatirung, sie sind hart, gelb bis rothgelb. Alle diese Legirungen absorbiren beim Schmelzen keinen Sauerstoff, wie es Kupfer und Silber für sich thun.

Das zu Kunst- und Schmuckgegenständen verarbeitete Gold, Probigold, ebenso das geprägte Gold, Münzgold, sind Legirungen von Gold und Kupfer, nur das zum Löthen von Goldwaaren gebrauchte Gold wird mit Silber und Kupfer legirt. Probe- und Münzgold haben in verschiedenen Ländern verschiedenen, aber gesetzlich bestimmten Goldgehalt, z. B.:

| Probegold:           | Feingehalt: | Münzen:             | Feingehalt: |
|----------------------|-------------|---------------------|-------------|
| Preussen I. . . . .  | 0.333       | Deutschland . . . . | 0.900       |
| „ II. . . . .        | 0.583       | Oesterreich . . . . | 0.9166      |
| „ III. . . . .       | 0.750       | Frankreich . . . .  | 0.900       |
| Oesterreich I. . . . | 0.326       | England . . . . .   | 0.9166      |
| „ II. . . . .        | 0.546       | Russland . . . . .  | 0.9166      |
| „ III. . . . .       | 0.767       | Holland . . . . .   | 0.9375      |
| Frankreich I. . . .  | 0.920       | Amerika . . . . .   | 0.8992      |
| „ II. . . . .        | 0.840       |                     |             |
| „ III. . . . .       | 0.750       |                     |             |
| England . . . . .    | 0.917       |                     |             |

Das sog. Joujougold zu kleineren Arbeiten enthält 27.5 Proc. Gold, 72.5 Proc. Kupfer, Nürnberger Gold 5.5 Au : 5.5 Ag : 89 Cu. Goldloth für 14 karätiges und besseres Gold 8 Cu : 9 Ag : 16 Au. für geringere Goldwaaren 2 Cu : 1 Au, oder 2 Ag : 1 Au.

Mit Quecksilber amalgamirt sich Gold leicht; es verdichtet Quecksilberdampf, wird darin weiss. Goldamalgame sind in Columbien, Californien und Victoria in Australien gefunden, welche gelblichweisse, metallglänzende, kugelige Körner, auch tetragonale Krystalle bildeten und etwa 60 Proc. Quecksilber mit Gold und etwas Silber enthielten. Künstlich ist es zu erhalten beim Erwärmen von Gold in überschüssigem Quecksilber, beim Eintauchen glühender Goldbleche in Quecksilber. Wird das in letzter Weise dargestellte Amalgam durch Sämschleider gepresst, so bleibt ein weiches Amalgam zurück, welches annähernd 2 Au : 1 Hg ist. Erst bei Rothglühhitze verliert Goldamalgam das Quecksilber, das Gold bleibt als schuppige Masse zurück.

Mit Chlor, Brom, Jod und Cyan ist Gold in je zwei



Verhältnissen verbunden bekannt, in denen mit grösserem Goldgehalt ist das Gold einwerthig, in denen mit geringerem dreierwerthig:

|      |             |                   |             |
|------|-------------|-------------------|-------------|
| AuCl | Goldchlorür | AuCl <sub>3</sub> | Goldchlorid |
| AuBr | Goldbromür  | AuBr <sub>3</sub> | Goldbromid  |
| AuJ  | Goldjodür   | AuJ <sub>3</sub>  | Goldjodid   |
| AuCy | Goldcyanür. | AuCy <sub>3</sub> | Goldcyanid. |

Sie besitzen die Eigenschaft mit den Haloidsalzen der verschiedensten Metalle Doppelsalze zu bilden. In der Pharmacie wird von ihnen Natriumgoldchlorid gebraucht, das Chlorid selbst zur Gewinnung reinen Goldes, einige Verbindungen werden zur Vergoldung verwendet.

Goldchlorür (Goldmonochlorid, Aurochlorid), AuCl, hinterbleibt beim Erhitzen des Chlorids auf 180 bis 185° unter Chlorentwicklung als gelbes, hygroskopisches Pulver, das bei stärkerem Erhitzen sich in Chlor und Gold zersetzt, ebenso beim Sieden mit Wasser (Berzelius, Figuier). — Goldchlorid (Goldtrichlorid, Aurichlorid), AuCl<sub>3</sub>, krystallisirt AuCl<sub>3</sub>, 2 H<sub>2</sub>O, bildet sich beim Einwirken von feuchtem Chlor auf Goldpulver, beim Erhitzen von Blattgold auf 300° in trockenem Chlor, beim Lösen von Gold in Königswasser:



Die Auflöslichkeit des Goldes in Königswasser kannte schon Geber im 8. Jahrhundert, sie war allen Alchemisten bekannt. Da aber beim Verdampfen solcher Lösung leicht eine Verbindung des Chlorids mit Wasserstoffchlorid entsteht und diese durch Erhitzen nicht zersetzt werden kann ohne dass ein Theil des Goldchlorids zu Chlorür reducirt wird, so stellt man reines Goldchlorid besser dar, indem man Chlor auf Goldpulver einwirken lässt, das entstehende Goldchlorürchlorid, AuCl, AuCl<sub>3</sub>, = Golddichlorid, AuCl<sub>2</sub>, welches eine dunkelrothe, harte, zerreibliche, sehr hygroskopische Masse bildet, mit Wasser kocht, wobei es sich erst in Chlorür und Chlorid zersetzt, ersteres weiter in Gold und Chlorid zerfällt ( $3\text{AuCl} = \text{Au}_2 + \text{AuCl}_3$ ). Wird die vom Golde abfiltrirte Goldchloridlösung bei mässiger Temperatur bis zum Entstehen einer Krystallhaut verdampft, so scheiden sich daraus beim Erkalten dunkelorange farbige, spröde, oft büschelförmig vereinigte Goldchloridkrystalle aus, die in feuchter Luft zerfliessen, in trockner unter Wasserverlust verwittern. Wird die Lösung aber zur Trockne verdampft und der Rückstand zuletzt auf 150° erhitzt, so hinterbleibt wasserfreies Goldchlorid; es ist dunkelbraun, krystallinisch, geht beim Erhitzen in Goldchlorür, endlich in Gold über (J. Thomsen).

Eine Lösung von Gold in Königswasser, welche stets freie Salzsäure enthält, scheidet durch Verdampfen concentrirt beim Stehen neben Kalk unter einer Glasglocke hellgelbe Prismen und Blättchen von Wasserstoffgoldchlorid,  $\text{H Au Cl}_4, 4 \text{ H}_2\text{O}$  (J. Thomsen),  $= \text{H Cl, Au Cl}_3, 4 \text{ H}_2\text{O}$  aus, welche herbe, aber nicht metallisch schmecken, leicht in Wasser und Aether löslich sind, beim Erhitzen Wasserstoffchlorid und Chlor verlieren und in Goldchlorid und Goldchlorür übergehen. Aus seiner Lösung, welche die Haut unter dem Einfluss des Lichts purpurroth färbt, wird durch die meisten Metalle und viele organische Stoffe Gold als braunes Pulver oder glänzender Ueberzug reducirt. Man kann dieses Wasserstoffgoldchlorid als eine Säure ansehen, deren Salze die vielen Doppelsalze sind, welche Goldchlorid mit den Chloriden der Alkalimetalle und anderer Metalle leicht bildet, z. B. des Kaliumgoldchlorids,  $\text{K Au Cl}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$ , Natriumgoldchlorids,  $\text{Na Au Cl}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$ , Magnesiumgoldchlorids,  $\text{Mg (Au Cl}_4)_2, 8 \text{ H}_2\text{O}$ . Sie krystallisiren aus der genügend concentrirten Lösung von Goldchlorid und dem andern Chlorid nach Molecularverhältnissen. Das

Natriumgoldchlorid,  $\text{Na Au Cl}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$ , krystallisirt in langen, orangegelben, tetragonalen Säulen, oder rhombischen Säulen und Tafeln aus einer genügend concentrirten Lösung von 30 Th. Natriumchlorid in säurefreier Lösung von 100 Th. Gold in Königswasser; es verliert sein Krystallwasser erst bei hoher Temperatur zugleich unter Chlorentwicklung. Dies zuerst von Javal und Figuier dargestellte und *sal auri Figuieri* genannte Salz ist mit Natriumchlorid gemengt das Präparat, welches die Pharm. germ.

Chlorgoldnatrium, *Auro - Natrium chloratum* nennt. Es ist schon Boerhave 1732 bekannt gewesen, von Chrestien 1811 aufs neue gegen lymphatische Krankheiten und Syphilis als Heilmittel empfohlen worden; es hiess *sal auri de Gozzy*, wird nach der Pharm. germ. in folgender Weise dargestellt: 65 Th. reines Gold werden in 260 Th. Königswasser (3 Th. off. Salzsäure : 1 Th. off. Salpetersäure) gelöst, die Lösung wird im Wasserbade abgedampft bis eine herausgenommene Probe zu einer Salzmasse erstarrt. Dann wird das entstandene Wasserstoffgoldchlorid mit 100 Th. gepulvertem Natriumchlorid unter fortwährendem Umrühren und Erwärmen auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Man muss das Natriumchlorid nicht gleich von vornherein in der Goldchloridlösung lösen und die Gesamtlösung verdampfen, weil dabei das Natriumchlorid zuerst ausscheidet und dadurch die Bildung eines gleichmässigen Präparates erschwert wird. 65 Th. Gold

geben 100·3 Th. Goldchlorid, welche 19·4 Th. Natriumchlorid und 11·9 Th. Wasser zu 131·6 Th. krystallisirtem Natriumgoldchlorid aufnehmen und noch mit 80·6 Th. Natriumchlorid gemengt sind; das Salz besteht demnach aus 62 Th.  $\text{NaAuCl}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  und 38 Th.  $\text{NaCl}$ , 100 Th. desselben enthalten 47 Th. Goldchlorid, = 30·6 Th. Gold.

Das Präparat ist ein goldgelbes, an der Luft kaum feucht werdendes Pulver, das herbe und salzig schmeckt, in Wasser ganz, in Weingeist etwa zur Hälfte löslich ist unter Zurücklassung von Kochsalz. Im Licht ist es unveränderlich, organische Substanzen aber reduciren daraus leicht Gold.

Zu prüfen ist es auf den richtigen Gehalt an Gold: Seine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung scheidet nach Zusatz von Oxalsäure bei mehrstündigem Digeriren alles Gold aus, dessen Menge zu bestimmen ist; auf Kupfer (s. S. 772); auf Verunreinigungen des Kochsalzes, also auf Natriumsulfat: Seine Lösung darf durch Bariumchlorid nicht getrübt werden; auf Calcium- und Magnesiumchlorid: Sie veranlassen Feuchtwerden des Präparates an der Luft, ausserdem würde die mit Oxalsäure von Gold befreite Lösung beim Neutralisiren mit Ammoniak weisses Calciumoxalat und die davon abfiltrirte Lösung mit Natriumphosphat weisses Ammonmagnesiumphosphat ausscheiden.

Goldbromür (Aurobromid, Goldmonobromid),  $\text{AuBr}$ , entsteht beim Erhitzen von Wasserstoffgoldbromid auf  $115^\circ$ , ist ein gelblichgraues, talgähnliches Pulver, unlöslich in Wasser (Thomson). — Goldbromid (Auribromid, Goldtribromid),  $\text{AuBr}_3$ , bildet sich langsam beim Lösen von Goldblättchen in Bromwasser; beim Einwirken von Brom auf Goldpulver entsteht schwarzes Brombromid (Golddibromid),  $\text{Au}_2\text{Br}_4$ , dem wasserfreier Aether Goldbromid entzieht. Wird die Aetherlösung verdunstet und der Rückstand auf  $70^\circ$  erhitzt, so bleibt schwarzes krystallinisches Bromid in Krusten zurück. Es ist luftbeständig, in Aether, langsam auch in Wasser löslich, verbindet sich mit Wasserstoffbromid zu Wasserstoffgoldbromid,  $\text{HAuBr}_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ , ebenfalls mit Metallbromiden zu krystallisirenden Doppelsalzen (Thomson). — Goldjodür (Aurojodid, Goldmonojodid),  $\text{AuJ}$ , entsteht unter Freiwerden von Jod beim Einwirken von Wasserstoffjodid auf Goldoxyd ( $\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{HJ} = 2\text{AuJ} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2$ ), von Wasserstoffjodid und etwas Salpetersäure auf Goldpulver (Thomson), scheidet sich beim Mischen von Goldchloridlösung mit Kaliumjodid als citronengelber Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 30 bis  $35^\circ$  frei von Jod ist. Es ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen in seine Elemente. — Goldjodid (Aurijodid, Goldtrijodid),  $\text{AuJ}_3$ , fällt beim Mischen einer überschüssigen Kaliumjodidlösung mit neutraler Goldchloridlösung als dunkelgrüner Niederschlag nieder, löst sich aber beim Schütteln der Mischung als Kaliumgoldjodid wieder auf; erst aus einer Lösung von 4 Mol. Kaliumjodid : 1 Mol. Goldchlorid fällt mehr Goldchlorid unter Entfärbung der Mischung dunkelgrünes Goldjodid, das sich auswaschen lässt, aber schon beim Trocknen Jod verliert, allmählig zu Jodür, endlich zu Gold wird (Johnston). Mit Wasserstoffjodid und löslichen Metalljodiden geht es Verbindungen wie das Bromid mit Wasserstoffbromid und Metallbromiden ein. — Goldecyanür (Aurocyanid, Goldmonocyanid),  $\text{AuCy}$ , hinterbleibt als gelbes Pulver, wenn die Lösung seines Doppelcyanids, des Kaliumgoldcyanids, nach Zusatz von Salzsäure im Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Wasser gut ausge-

waschen wird. Wird in wässrige Goldchloridlösung erst Wasserstoffcyanidgas geleitet bis sie darnach stark riecht, dann Schwefeldioxydgas, bis sie nach diesem riecht, so scheidet sich ebenfalls Goldcyanür als gelbes Pulver aus ( $\text{AuCl}_3 + \text{HCy} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AuCy} + 3\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Es muss beim Waschen vor Sonnenlicht geschützt werden, sonst wird es leicht grün. Das gelbe Cyanür bildet mikroskopische hexagonale Tafeln, ist im trocknen Zustande luftbeständig, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, zersetzt sich beim Erhitzen in Gold und Cyan, wird durch verdünnte Säuren nicht zersetzt, löst sich in heisser Ammoniaklösung als Goldcyanürammoniak, ebenso in Lösungen von Natriumthiosulfat und Alkalicyaniden. Mit letzteren bildet es Doppelcyanüre, von denen das Kaliumgoldcyanür,  $\text{KAuCy}_2$ , zur galvanischen Vergoldung gebraucht wird. Dies Salz entsteht, wenn feines Goldpulver mit Kaliumcyanidlösung bei Luftzutritt gekocht wird ( $\text{Au}_2 + 4\text{KCy} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{KAuCy}_2 + 2\text{KOH}$ ) (Elsner), gewöhnlich stellt man es aber dar, indem man eine Chloridlösung von 7 Th. Gold mit Ammoniak versetzt, das ausgefallte Knallgold nach dem Abwaschen in einer heissen wässrigen Lösung von 6 Th. Kaliumcyanid löst und die filtrirte Lösung erkalten lässt. Das Salz krystallisirt in farblosen, perlgänzenden, rhombischen Pyramiden, welche salzig süsslich, hinterher metallisch schmecken, sich in 7 Th. kaltem, in 0.5 Th. siedendem Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether lösen. Seine Lösung wird durch viele Metallsalze gefällt, es scheiden die Cyanide dieser Metalle mit Goldcyanür aus; Säuren zersetzen das Kaliumgoldcyanür in seiner Lösung erst beim Erwärmen. — Goldcyanid (Auricyanid, Goldtricyanid),  $\text{AuCy}_3$ , ist nur in Verbindung mit Wasserstoffcyanid und Metalcyaniden bekannt. Kaliumgoldcyanid,  $2\text{KAuCy}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das auch zum Vergolden gebraucht wird, krystallisirt aus einem Gemisch heisser concentrirter Lösungen von Goldchlorid und Kaliumcyanid beim Erkalten in grossen farblosen, leicht verwitternden Tafeln aus; wird das aus seiner wässrigen Lösung mit Silbernitrat zu fallende Silbergoldcyanid abfiltrirt, in Wasser vertheilt und mit einer zu seiner Zersetzung nicht ganz hinreichenden Menge Salzsäure versetzt, so liefert das vom Silberchlorid Abfiltrirte beim Verdampfen und Erkalten tetragonale Tafeln von Wasserstoffgoldcyanid,  $\text{HAuCy}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ .

Mit Sauerstoff bildet Gold drei Oxyde, zu einem derselben ist ein Hydroxyd bekannt:

|  |  |
|--|--|
| $\text{Au}_2\text{O}$ Goldoxydul       |  |
| $\text{Au}_2\text{O}_3$ Goldoxyd       | $\text{Au}(\text{OH})_3$ Goldhydroxyd. |
| $\text{Au}_2\text{O}_4$ Goldsuperoxyd. |  |

Goldoxydul (Goldmonoxyd),  $\text{Au}_2\text{O}$ , entsteht beim Einwirken von kalter verdünnter Kaliumhydroxydlösung auf Goldchlorür ( $2\text{AuCl} + 2\text{KOH} = \text{Au}_2\text{O} + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ) (Berzelius), beim Sieden von Goldchloridlösung nach Zusatz von Kaliumacetat oder anderen Kaliumsalzen organischer Säuren und überschüssigem Kaliumhydroxyd (Figuier); es scheidet sich als schwarzviolett, nach dem Abwaschen und Trocknen braunviolett Pulver aus, ist in Wasser und Weingeist unlöslich, wird von Schwefelsäure und Salpetersäure nicht verändert, von Salzsäure in Goldchlorid und Gold verwandelt, von Königswasser als Chlorid gelöst. Bei  $250^\circ$  zerfällt es in seine Bestandtheile.



Goldoxyd (Goldtrioxyd),  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Die von den Alchemisten öfter als Goldkalk bezeichneten Verbindungen sind wohl meistens fein vertheiltes Gold, kein Goldoxyd gewesen. Dies entsteht beim Erhitzen von Goldhydroxyd auf  $100^\circ$  unter Entwicklung von Wasserdampf und hinterbleibt als schwarzbraunes Pulver, das sich bei  $245^\circ$  in zimmtbraunes Goldpulver verwandelt. — Goldhydroxyd, Goldsäure,  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Aus heisser neutraler Goldechloridlösung fällen überschüssiges Magnesium- oder Calciumoxyd eine Goldoxydverbindung, welche beim Behandeln mit Salpetersäure Goldhydroxyd hinterlässt (Pelletier); beim Mischen einer Goldechloridlösung mit soviel Kaliumhydroxydlösung, bis der erst entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, Kochen der dunkelbraunen Lösung bis sie hellgelb geworden ist und schwachem Ansäuern der Mischung mit Schwefelsäure scheidet sich Goldhydroxyd aus, das zu weiterer Reinigung in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung durch Wasser wieder ausgeschieden wird (Fremy); auch beim Erwärmen sehr verdünnter Goldechloridlösung mit Natronlauge und Vermischen der braunen Lösung mit Natriumsulfat scheidet es sich als rothbrauner Niederschlag aus (J. Thomsen). Je nach seiner Gewinnung ist das Goldhydroxyd gelb, grün bis braun, wasserhaltig, wird beim Trocknen schwarzbraun; es ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich im Licht unter Sauerstoffverlust, wird bei  $245^\circ$  in Gold und Sauerstoff zerlegt, giebt beim Erwärmen mit weingeistiger Kaliumhydroxydlösung metallisches Gold in glänzenden Schuppen. Mit Ammoniak bildet Goldhydroxyd Knallgold,  $\text{Au}_2\text{O}_3, 4\text{NH}_3$ , das schon den Alchemisten bekannt war, jedoch nicht direct aus beiden bereitet wird, sondern gewöhnlich aus neutraler Goldechloridlösung durch Zusatz von nicht überschüssigem Ammoniak oder Ammoniumcarbonat gefällt wird. Es ist ein grünes bis gelbgrünes Pulver, das beim Reiben, Stossen, Schlagen, auch durch den elektrischen Funken mit starkem Knall heftig detonirt, um so leichter und heftiger, je reiner es ist. Bei der Detonation entstehen Gold, Sauerstoff, Ammoniak und Wasser.

Goldsuperoxyd (Goldtetroxyd),  $\text{Au}_2\text{O}_4$ . Wird Gold in Königswasser mit überschüssiger Salzsäure nur theilweis gelöst, die Lösung mit Kaliumhydrocarbonat soweit vermischt, dass der erst entstehende Niederschlag sich wieder löst, so erhält man eine orangegelbe Lösung, die bei  $55^\circ$  sich trübt, bei  $60^\circ$  hellolivengrünes, bei  $65$  bis  $95^\circ$  dunkelolivengrünes Goldhydroxyd abscheidet, welches beim Trocknen zu Goldoxyduloxyd oder Golddioxyd,  $\text{Au}_2\text{O}, \text{Au}_2\text{O}_3, = \text{Au}_2\text{O}_2$ , wird. Wird dagegen Gold in Königswasser mit überschüssiger Salpetersäure gelöst und die Lösung ebenso mit Kaliumhydrocarbonat behandelt und erwärmt, so fällt orangerothes Goldhydroxyd aus, das beim Trocknen ockergelbes Goldsuperoxyd wird (Prat).

**Oxysalze des Goldes.** Von den Goldoxyden verhält sich Goldoxydul ziemlich indifferent gegen Säuren und Basen, es bildet mit ersterem nicht direct Salze, Aurosals, aber man kennt einige anderweitig darzustellende Doppelsalze derselben mit Alkalisulfit und Alkalithiosulfat, z. B. Natriumaurosulfit,  $\text{Na}_6 \text{Au}_2 (\text{SO}_3)_4, 3 \text{H}_2 \text{O}$ , Natriumaurothiosulfat,  $\text{Na}_6 \text{Au}_2 (\text{S}_2 \text{O}_3)_4, 4 \text{H}_2 \text{O}$ . Goldoxyd ist dagegen eine schwache Base, löst sich etwas in Schwefelsäure, mehr in Salpetersäure zu Goldoxydsalzen, Aurisals, welche nicht krystallisiren, einige wenige unbeständige Doppelsalze bilden, z. B. Kaliumaurisulfit,  $\text{K}_{10} \text{Au}_2 (\text{SO}_3)_8, 5 \text{H}_2 \text{O}$ . Goldhydroxyd verhält sich aber auch gegen Basen wie eine Säure, heisst deshalb Goldsäure, bildet einige goldsaure Salze, Aurate, von denen die der Alkalimetalle in Wasser löslich sind und krystallisiren, die darin unlöslichen sich durch doppelte Zersetzung bilden. Kaliumaurat, Goldoxydkali,  $\text{KAuO}_2$ , krystallisirt  $\text{KAuO}_2, 3 \text{H}_2 \text{O}$ , bildet sich beim Lösen von Goldhydroxyd in schwach überschüssiger Kalilauge und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in schwach gelben Säulen aus.

Mit Schwefel verbindet sich Gold, wenn es mit Schwefel und Wasser gekocht wird, es überzieht sich mit einer kaum bemerkbaren Schicht Goldsulfid (Skey). Verbindungen des Goldes mit Schwefel sind im reinen Zustande kaum bekannt, auch die durch Wasserstoffsulfid oder Alkalisulfide in Goldchloridlösung erzeugten Niederschläge sind nach Schrötter und Priwoznik Gemenge von Goldsulfid, Gold und Schwefel. Doch soll Goldsulfur (Goldmonosulfid),  $\text{Au}_2 \text{S}$ , aus siedender Goldchloridlösung durch Wasserstoffsulfid als schwarzbrauner Niederschlag ausgeschieden werden; es löst sich in Kaliumcyanid (Skey), ferner in Alkalisulfidlösung zu Sulfosalzen oder Doppelsulfiden, die auch beim Zusammenschmelzen von Gold mit Alkalipolysulfiden entstehen. Von letzterem ist namentlich Natriumgoldsulfid,  $\text{Na}_2 \text{S} \cdot \text{Au}_2 \text{S}$ , =  $\text{NaAuS}$ , bekannt, das beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum in gelben, monoklinen, wenig beständigen Krystallen,  $\text{NaAuS} \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$ , ausscheidet (Yorke). — Goldsulfürsulfid (Golddisulfid),  $\text{Au}_2 \text{S} \cdot \text{Au}_2 \text{S}_3$ , =  $\text{Au}_2 \text{S}_2$ , fällt aus kalter neutraler Goldchloridlösung durch Wasserstoffsulfidgas als wasserhaltiger schwarzer Niederschlag aus, der sich auch in Alkalisulfidlösung löst, erst über  $140^\circ$  wasserfrei wird, bei  $200^\circ$  sich zersetzt. — Goldsulfid (Goldtrisulfid),  $\text{Au}_2 \text{S}_3$ , ist nicht isolirt; beim Zusammenschmelzen von Gold, Silber und Schwefel ist von Muir ein Goldsilbersulfid krystallinisch erhalten, dessen Zusammensetzung die Formel  $2 \text{Au}_2 \text{S}_3, 5 \text{Ag}_2 \text{S}$ , ausdrücken soll.

## Platin. Platinum.

<sup>11 1111</sup>  
Pt. 1967.

Dies in seinen Verbindungen zwei- und vierwerthige Metall, welches ein vorzügliches Material für die Anfertigung von

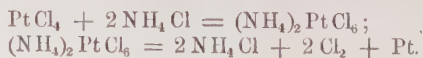
Utensilien und Apparaten für chemische und physikalische Untersuchungen, auch für die technische Industrie bietet, für analytische Untersuchungen ein wichtiges Reagens liefert, scheint schon im 16. Jahrhundert gekannt zu sein. Denn Julius Cäsar Scaliger (gest. 1558) hebt gegen Cardanus' Ansicht, wonach alle Metalle schmelzbar seien, hervor, dass in den Bergwerken Dariens (den Provinzen Antioquia und Choco in Neugranada, bei Carthagena am Meerbusen von Darien) ein nicht schmelzbares Metall vorkomme. Da sich in dortiger Gegend Platin findet, so ist anzunehmen, dass Scaliger dies gemeint hat. Allein erst 200 Jahre später ist es mehr beobachtet. Als Halbmetall bezeichnete Watson 1750 ein ihm 9 Jahre früher von Charles Wood übergebenes Metall, das dieser von Jamaika mitgebracht hatte, dorthin aber von Carthagena in Darien gekommen war. Genauer wurde das Metall erst von Scheffer untersucht, der es aus dem Goldsande des Flusses Pinto in Südamerika erhalten hatte. Er beschrieb 1752 die Eigenschaften des „weissen Goldes“, das inzwischen in Spanien Platina del Pinto, kleines Silber von Pinto (Plata, Silber) genannt worden war, er fand, dass es in Scheidewasser unlöslich, in Königswasser löslich sei, sich mit anderen Metallen legiren lasse, im stärksten Ofenfeuer aber nicht schmelze. In den Schriften der Berliner Akademie erschienen 1757 Markgraf's Untersuchungen über das Platin, namentlich über das Verhalten seiner Lösung zu andern Substanzen, in den Schriften der Pariser Akademie machten 1758 Macquer und Baumé die Angabe, dass man im Focus eines starken Brennsiegels das Metall schmelzen könne. Weitere Untersuchungen stellten Levis, Cronstedt, Bergmann an, letzterer erkannte 1777, dass Kaliumsalzlösungen durch Platinechlorid gefällt werden, Natriumsalzlösungen nicht, worauf schon früher Markgraf aufmerksam gemacht hatte. Später haben hauptsächlich Vauquelin, Berzelius und Osann das an mehreren Orten gefundene rohe Platin untersucht, um die Darstellung des reinen Metalls haben sich namentlich Claus, Deville und Debray Verdienste erworben, die letzteren, ebenso schon früher Wollaston und andere, um die Verarbeitung desselben (s. unten).

Platin findet sich stets gediegen, aber mit geringen Mengen von Metallen der Platingruppe (Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium), auch mit Gold, Kupfer, Eisen legirt; es kommt gewöhnlich in Körnern vor, selten in grösseren Klumpen, noch seltener in Würfeln und Octaedern, wird zuweilen auf seiner primären Lagerstätte gefunden, so in Süd-

amerika stellenweis im Syenit, am Ural im Serpentin und Grünstein, meistens aber auf secundärer Lagerstätte, z. B. im goldführenden Alluvium in einigen brasilianischen Provinzen, an der peruanischen Küste der Südsee, den westlichen Abhängen der Anden, im Schuttlande und Flusssande ausser in Südamerika in Californien, Borneo, Ostindien, Australien; es wird durch Waschen des Bodens resp. des meistens auch goldführenden Flusssandes gewonnen, Platinkörner werden ausgesucht. Verhältnissmässig viel Platin liefert der Ural. Hier wurde 1819 sehr helles Gold mit kleinen weissen Metallkörnern gefunden, in denen Lubarski 1822 Platin entdeckte. Diese Entdeckung veranlasste die Reise, welche Humboldt, G. Rose und Ehrenberg 1829 zur wissenschaftlichen Erforschung des Urals und Altaigebietes unternahmen und zur Auffindung vieler Platinlagerstätten, namentlich im Alluvium am westlichen Abhange des Urals bei Nischne-Tagilsk, Nischne-Tarinsk, Bogowslowsk führten. An anderen Orten findet sich Platin in freilich oft nur sehr geringer Menge, im goldführenden Sande von Wicklow in Irland, von Ohlápian in Ungarn, vom Ivaloflusse in Lappland, in mehreren Gesteinen und Mineralien und deren Verwitterungsprodukten, z. B. in den Alpen, im Sande dort entspringender Flüsse, im Rheinsand sind 0.0004 Proc. Platin. Für sein Vorkommen in Blei- und Silbererzen spricht der geringe Platingehalt fast allen Silbers, im Blicksilber von Commern und Mechernich fand Rössler 0.0058 Proc. Platin neben 0.0053 Proc. Palladium.

Zur Gewinnung des Platins wird das Platinerz möglichst zerkleinert in Retorten oder Porcellanschalen mit durchlöchernten Deckeln mit etwa dem 5-fachen seines Gewichts Salpetersalzsäure übergossen und erst mässig, allmählig stärker so lange erhitzt, bis die Säure nicht mehr einwirkt; das Erz wird auch wohl auch nur mit Salzsäure übergossen erhitzt und während des Erhitzens nach und nach Salpetersäure zugesetzt. Heräus in Hanau erhitzt das Erz in Glasretorten mit einem Gemisch von 1 Th. Königswasser und 2 Th. Wasser unter 32 cm Wasserdruck. Die dabei entstehende Lösung wird vom Ungelösten abgossen, dies noch einige Male in gleicher Weise mit Säure behandelt, bis sich Nichts mehr davon löst; es hinterbleibt ein schwarzgrauer Rückstand, der ausser Sand, Chrom- und Titaneisen das sog. Osmiumiridium und eine Legirung von Iridium, Platin, Rhodium, vielleicht auch Palladium enthält und zur Darstellung von Osmium- und Iridiumverbindungen dienen kann, die saure Lösung aber enthält neben Platinchlorid etwas Palladiumchlorid, Iridiumchlorid, wenig Rhodium- und Rutheniumchlorid und Chloride des Eisens und Kupfers.

Die Darstellung des Platins aus dieser Lösung beruht darauf, dass von diesen Chloriden vorzüglich Platinchlorid mit Ammoniumchlorid ein schwer in Wasser lösliches Doppelchlorid bildet, das beim Glühen unter Abgabe von Ammoniumchlorid und Chlor fein vertheiltes Platin hinterlässt:





Das Doppelschlorid, Ammoniumplatinchlorid, heisst Platinsalmiak. Vor seiner Darstellung wird die Lösung verschieden behandelt. In Petersburg wurde sie früher mit Soda fast neutralisirt und daraus mit Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanür gefällt, dann die davon abfiltrirte Lösung concentrirt mit Salmiak versetzt, wobei Rhodium und der grösste Theil des Iridiums gelöst blieben, etwas iridiumhaltiger Platinsalmiak ausschied, der nach dem Glühen etwas iridiumhaltiges Platin hinterliess (Wollaston). — Jetzt wird die Lösung bei 100° zur Trockne verdampft, der Rückstand längere Zeit auf 140 bis 150° erhitzt um Iridiumchlorid in Chlorürchlorid zu verwandeln; darauf wird er in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und aus der Lösung, nachdem sie noch einige Tage zur Reduction des Iridiumchlorids in directem Sonnenlicht gestanden hat, mit Salmiak das Platin gefällt. Der aus dem Platinsalmiak beim Glühen entstehende Platinschwamm wird noch mit Königswasser übergossen, welches überschüssige Salpetersäure enthält, die Lösung vom ungelöst bleibenden Iridium getrennt, mit Salmiak versetzt und dabei reiner Platinsalmiak gewonnen (Claus). Zu der von Platinsalmiak getrennten Lösung setzt Heräus Eisendrehspäne, fällt dadurch die gelösten Metalle, befreit sie nach dem Abfiltriren mit Salzsäure von überschüssigem Eisen, behandelt sie mit Königswasser und gewinnt aus dieser Lösung einen Platin-Iridiumsalmiak, der beim Glühen ein für viele Zwecke sehr brauchbares iridiumhaltiges Platin giebt.

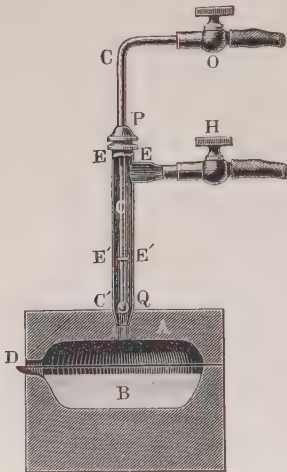
Um den durch Glühen von Platinsalmiak erhaltenen Platinschwamm in compactes Metall umzuwandeln wurde es früher in einem Bronce Mörser zerrieben, das Pulver in bronce Formen gebracht und hierin mittelst einer Schraubenpresse so stark als möglich zusammengedrückt, damit es einen zusammenhängenden, herauszunehmenden Barren bildete. Der wurde dann etwa 30 Stunden der Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt, wobei seine Theilchen sich so vereinigten, dass er sich hämmern, walzen und zu den verschiedenartigsten Gegenständen verarbeiten liess. Mittelst Drahtzuges wurde daraus Draht, mittelst Walz- und Streckwerks Blech geformt.

Wegen seiner Schwerschmelzbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Reagentien erschien das Platin bald als sehr wünschenswerth zur Anfertigung von Apparaten und Utensilien zum Gebrauch bei chemischen Untersuchungen. Platinblech und Platindraht sind zuerst 1772 vom kurfürstlichen Gesandten Grafen von Sickingen in Paris dargestellt worden. Schmiedbares Platin erhielt Achard 1784, als er Platin erst mit Arsen zusammenschmolz und es darnach glühte, er stellte daraus den ersten Platintiegel dar. Seit 1787 erwarben sich Chabanneau und Jeannety in Paris Verdienste um die Bearbeitung des Platins, 1800 veröffentlichte Knight sein Verfahren schmiedbares Platin darzustellen, was darin bestand, dass er Platinsalmiak gleich selbst in eiserne Formen stempfte, diese zum Rothglühen brachte und das dabei hinterbleibende Platin mittelst eines stählernen Stempels gleich zusammen drückte. Nach diesem von Wollaston 1828 näher beschriebenen Verfahren wurden im Allgemeinen alle Platingegenstände, wie Tiegel, Schalen, Spatel in den entsprechenden Formen bis in die funfziger Jahre unseres Jahrhunderts dargestellt.

Ein grosser Fortschritt in der Platinindustrie war die Einführung des Knallgasgebläses zum Schmelzen grösserer Mengen Platins. Bei der damit erzeugten hohen Temperatur schmolz Hare 1847 eine grössere Menge des Metalls. Deville und Debray liessen die dazu geeigneten Schmelzapparate aus einem etwas hydraulischen, gut gebrannten Kalk fertigen, der sich dazu am besten eignet, weil er ein sehr schlechter Wärmeleiter ist. Wärme sehr vollkommen ausstrahlt, Eisen, Silicium und andere Verunreinigungen des Platins oxydirt und zum Theil in die Schlacke überführt. Der Schmelzapparat

(Figur 25) besteht aus zwei gut auf einander passenden, innen ausgehöhlten Kalkstücken; das obere *A* hat eine Oeffnung *C' Q* zur Einführung des Knallgasgebläses, in dem äusseren Rohr *EE'*, in welches beim Oeffnen des Hahns *H* Wasserstoffgas oder Leuchtgas eintritt, steckt ein zweites engeres *C*, das an das äussere *EE'* bei *P* angeschoben ist und beim Oeffnen des Hahns *O* Sauerstoff in das in der unteren Röhre befindliche Wasserstoffgas oder Leuchtgas einführt. Eine seitliche Rinne *D* zwischen beiden Kalkstücken dient zum Eintragen des zu schmelzenden Platins, sowie zum Entweichen der Verbrennungsproducte und demnächst Ausgiessen des geschmolzenen Metalls *B*, nachdem die obere Decke des Apparats *A* abgehoben worden ist. Der obere Theil des Gebläses bis *P* besteht aus Kupfer, der untere aus Platin; da viel Gas beim Schmelzen zuströmen muss, so muss die Oeffnung des Hahns *H* mindestens 1 cm Durchmesser haben, das knopfförmige Ende des Sauerstoffgasrohrs mindestens 2 mm Durchmesser, und muss das Gas unter einem Druck von 4 bis 5 cm Quecksilberhöhe ausströmen.

Fig. 25.



Um in diesem Apparat Platin zu schmelzen lässt man erst Wasserstoffgas, resp. Leuchtgas ausströmen, entzündet es, lässt

die erforderliche Menge Sauerstoffgas Zutreten, prüft mit einem in den Schmelzraum gehaltenen Platinblech, ob die höchste zum Schmelzen desselben erforderliche Hitze der Flamme erreicht ist. Dann trägt man durch die Rinne *D* das zu schmelzende Platin in den Schmelzraum, lässt es schmelzen, wobei es fortwährend durch das mit einem gewissen Druck zuströmende Sauerstoffgas in Bewegung erhalten, gleichmässig erwärmt wird und lässt es zur Reinigung so lange darin, bis sich auf seiner Oberfläche keine glasige Schlacke mehr bildet. Dann giesst man es langsam nach Abheben des oberen Theils des Schmelzapparates unter Anwendung besonderer Vorrichtungen in starke gusseiserne, innen mit Graphit ausgestrichene Formen, oder in Formen von Kalk oder Gaskohle. Johnson, Matthey u. Comp. in London schmelzen in solchen Apparaten bis 300 Kg Platin, giessen es zu Barren und fertigen aus diesen Röhren, Bleche, Drähte, aus diesen alle möglichen Gegenstände, wie Schalen, Kessel, Retorten, Abdampfapparate für Schwefelsäurefabriken.

Das zu schmelzende Platin kann direct aus Platinerz nach Deville und Debray erhalten werden. Man schmilzt es mit einer gleichen Menge Bleiglanz unter Zusatz von bestimmten Mengen Glas und Borax als Flussmittel in einem Tiegel zusammen, wobei das im Platinerz stets enthaltene Eisen aus dem Bleiglanz Blei reducirt und dies sich mit Platin legirt, Osmium-iridium sich unter der Legirung absetzt. Zur Entfernung des Schwefels giebt man dann so lange Bleiglätte hinzu und erhitzt bis kein Schwefeldioxydgas mehr entweicht. Nach dem Erkalten sägt man das Osmiumiridium vom Regulus ab, erhitzt ihn auf dem Treibheerde, wobei sich Blei oxydirt und als Glätte abfließt, Platin zurückbleibt.

Die Ausbeute an Platin betrug 1874 = 2006 Kg, 1875 = 3600 Kg, 1876 = 4175 Kg, von letzteren im Werth von 1.35 Mill. Mark kamen von

|   |        |
|---|--------|
| Südamerika (Peru, Brasilien, Columbien) . . . | 450 Kg |
| Borneo . . . . .                              | 125 "  |
| Ural . . . . .                                | 3600 " |

Chemisch reines Platin ist das Handelsplatin nicht, stets enthält es etwas Iridium, auch wohl Rhodium, Ruthenium, Blei, Eisen, es ist nicht leicht ganz rein zu erhalten. Deville und Debray haben es aber doch in folgender Weise gewonnen: Das im Handel vorkommende Metall wird mit seiner 6 bis 10-fachen Menge Blei zusammengeschmolzen, der Regulus mit seiner 6 bis 10-fachen Menge Blei zusammengeschnitten, der Regulus mit Salpetersäure behandelt, welche Blei und Eisen löst, und der Rückstand mit verdünntem Königswasser übergossen. Es bleibt eine Legirung von Iridium, Ruthenium und Eisen zurück, während Blei, Platin und etwas Rhodium gelöst werden. Mit Salmiak wird aus der Lösung Platinsalmiak gefällt, er wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, gegläht und das zurückbleibende Platin im Kalktiegel geschmolzen. G. Matthéy erhitzt den Platinsalmiak zusammen mit Kaliumhydrosulfat, dem etwas Ammoniumsulfat zugesetzt ist, in einer Platinschale bis zur dunkeln Rothgluth, zieht aus der erkalteten Masse mit siedendem Wasser Kalium- und Rhodumkaliumsulfat aus und behält reines Platin zurück.

Reines Platin ist zinnweiss, weicher als Kupfer, fester als Gold, nach Gold und Silber das dehnbarste Metall, lässt sich wie diese zu feinstem Draht ausziehen und wie Blattgold und Blattsilber dünn ausschlagen. Geschmolzenes Platin hat 21·504 spec. Gewicht (Deville und Debray), gehämmertes 20·857 (Clarke); es lässt sich in Weissglühhitze wie Eisen schweissen, als äusserst dünner Draht schon in einer Leuchtgasflamme schmelzen, grössere Mengen schmelzen aber selbst im heftigsten Essenfeuer nicht, sondern nur in der Knallgasgebläseflamme oder Sauerstoff-Leuchtgasgebläseflamme; seinen Schmelzpunkt schätzt Deville auf gegen 2000°, er ist nach Violle 1775°. Grössere Mengen geschmolzenen Platins spratzen bei schnellem Erkalten wie Silber, bei langsamem Erkalten nicht (Deville und Debray).

Geschmolzenes und geschmiedetes Platin lässt in Form von Blech und Röhren bei Rothgluth Wasserstoffgas hindurch und zwar mehr als eine Kautschukmembran bei gewöhnlicher Temperatur. Das rothglühende Metall hat die Eigenschaft Wasserstoffgas zu absorbiren, behält es auch beim Abkühlen, lässt es aber beim Glühen im Vacuum wieder entweichen und bedeckt sich dabei mit Bläschen. Auch als — Pol bei der Elektrolyse des Wassers dienend nimmt es von dem frei werdenden Wasserstoff auf, giebt ihn aber wieder ab, wenn es zum + Pol gemacht wird.

Sauerstoffgas absorbirt das Platin nicht, verdichtet es aber auf seiner Oberfläche um so mehr, je grösser diese ist, also namentlich bei feiner Vertheilung, so dass es auf gleichzeitig vorhandene leicht entzündliche Gase, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Weingeist- oder Aetherdämpfe, sehr energisch oxydirend wirken kann, diese unter eigenem Erglühen sich entzünden und oft mit Explosion verbrennen. Diese Erscheinung ist 1817 von Döbereiner gemacht worden. Erman zeigte ein Jahr später, dass sie auch durch Platindraht hervorgerufen werde, welcher auf 50° erwärmt war. Döbereiner 1822, dass Platinschwamm bei schwachem Erwärmen mit Weingeist befeuchtet an der Luft erglühe, und ein Jahr später, dass beim Einwirken von Wasserstoffgas



auf Platinschwamm unter Luftzutritt ersteres sich entzündet; Döbereiner wurde dadurch auf die Construction seiner lange Zeit benutzten, nach ihm benannten Zündmaschine geführt.

Sehr fein vertheiltes Platin wird, da es seiner grossen Oberfläche wegen viel Sauerstoff auf sich verdichtet, häufig bei chemischen Untersuchungen als Oxydationsmittel angewandt. Es erscheint in zwei Modificationen:

1) Platinschwamm. Man erhält ihn bei gelindem Glühen von Platinsalmiak, er ist eine graue, weiche, poröse Masse, die bei starkem Glühen dicht, beim Reiben metallglänzend wird. Wird angefeuchteter Platinsalmiak auf ein in einem kleinen runden Rahmen eingespanntes Geflecht von feinstem Platindraht gebracht und geglühet, so haftet das Platin am Draht, es sind das die für Döbereiner's Zündmaschine gebräuchlichen Platinschwämme.

2) Platinmohr oder Platinschwarz. Ist von Ed. Davy zuerst dargestellt, von Liebig als fein vertheiltes Platin erkannt, kann in verschiedener Weise erhalten werden. Er bleibt als schwarzes Pulver zurück, wenn Legierungen des Platins mit Zink, Kupfer oder Kalium mit Salpetersäure behandelt werden, welche die Metalle ausser Platin löst, er wird durch nach einander folgendes Auskochen mit Salpetersäure, Kalilauge und Wasser rein erhalten (W. Döbereiner); oder man fällt ihn aus Platinchloridlösung durch Zink oder Eisen, bei Anwendung des ersteren muss die Lösung freie Salzsäure enthalten, weil sonst das Platin nicht fein ausscheidet (Döbereiner, Brunner); wird aus Platinchloridlösung mit Wasserstoffsulfidgas gefälltes Platinsulfid mit Salpetersäure gekocht und die erkaltete Lösung mit gleichviel Weingeist gemischt, so scheidet sich nach einigen Tagen oder beim Erhitzen sogleich Platinmohr aus (Ed. Davy), der zu seiner Reinigung noch mit Kalilauge ausgekocht und gewaschen werden muss (Liebig). Ueberhaupt scheiden reducirend wirkende Stoffe aus Platinverbindungen Platinmohr aus, z. B. Weingeist aus Platinchlorür direct, oder nachdem es in Kalilauge gelöst und die Mischung erhitzt wurde (Liebig), Glycerin aus Platinchloridlösung beim Sieden, namentlich bei Zusatz von Kalilauge. Ein Platinmohr von grossem Oxydationsvermögen entsteht, wenn man eine siedende Mischung von 3 Vol. Glycerin (1·23 spec. Gew.) und 2 Vol. Kalilauge (1·08 spec. Gew.) tropfenweis mit etwa 1 Vol. Platinchloridlösung von der Concentration, wie man sie gewöhnlich als Reagens anwendet, versetzt, die Mischung einige Minuten sieden lässt, den abgeschiedenen Mohr mit Salzsäure auskocht und mit Wasser wäscht; ein Ueberschuss von Kalilauge ist zu vermeiden, da sich sonst das Platin als Spiegel abscheidet (Zdrawkowitch). Der Platinmohr ist je nach der Darstellung ein mehr oder weniger schwarzes, zartes Pulver, das durch Auskochen mit Wasser von Weingeist völlig befreit und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet an der Luft oft so begierig Sauerstoff aufnimmt, dass es sich zum Glühen erhitzt.

Zu erkennen ist Platin an seinen physikalischen Eigenschaften, der Unlöslichkeit in Säuren; eine Platinverbindung hinterlässt am Kohlenstäbchen in einer Gasflamme erhitzt graues, schwammiges Platin, dessen Lösung in Königswasser nach genügender Concentration mit Ammoniumchlorid versetzt Platinsalmiak ausscheidet. Auf der Kohle werden Platinverbindungen in der Reductionsflamme zu Metall reducirt, Borax- und Phosphorsalzperlen färben sie nicht; die Platinverbindungen verhalten sich in ihren Lösungen gegen einige Reagentien nicht übereinstimmend, gewöhnlich aber hat man sie in salzsaurer Lösung oder in Chloridlösung nachzuweisen und aus dieser fällen Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid: Gelbes, krystallinisches Kaliumplatinchlorid resp. Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak s. S. 782), namentlich auf Zusatz von etwa  $\frac{1}{5}$  Vol. der Mischung Weingeist ( $\text{PtCl}_4 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{PtCl}_6$ ); beide werden auch durch andere Kalium- und Ammoniumsalze ausgeschieden,



aber ohne Zusatz von Salzsäure wird ein Theil des Platins mit der Säure der Salze verbunden gelöst bleiben. Kaliumnitrat giebt z. B. ausscheidendes Kaliumplatinchlorid, während Platinnitrat gelöst wird ( $3 \text{PtCl}_4 + 4 \text{KNO}_3 = 2 \text{K}_2 \text{PtCl}_6 + \text{Pt}(\text{NO}_3)_4$ ); Kaliumhydroxyd: Gelbes Kaliumplatinchlorid, das im Ueberschuss des Reagens beim Erhitzen der Mischung sich langsam löst, bei ihrem Erkalten nicht wieder ausscheidet; Ammoniak: Gelbes Ammoniumplatinchlorid, das sich ebenfalls beim Erhitzen im Ueberschuss vom Reagens löst; Kalium- und Ammoniumcarbonat erzeugen ebenfalls Niederschläge von Kalium- resp. Ammoniumplatinchlorid, welche überschüssige Reagentien nicht lösen; Kaliumjodid: Gelbes Kaliumplatinchlorid mit schwarzem Platinjodür gemengt, zugleich färbt sich die Mischung purpurroth von gelöstem Kaliumplatinjodid, welches bei grossem Ueberschuss des Reagens nur allein entsteht; Kaliumferrocyanür und Kaliumferricyanid: Kaliumplatinchlorid unter dunkler Färbung der Lösung; Natriumformiat (bei längerem Sieden der Mischung und Zusatz von etwas Soda): Metallisches Platin, das zum Theil die Wände des Gefässes überzieht; Wasserstoffsulfid: Unter Bräunung der Lösung nach längerem Einwirken braunschwarzes Platinsulfid, das in Salzsäure unlöslich, in Ammoniumhydrosulfidlösung langsam löslich ist; Ammoniumhydrosulfid füllt ebenfalls erst Sulfid, das sich später wieder löst; Zink, Eisen fällen metallisches Platin. Natriumphosphat, Eisenoxydsulfat, Bariumcarbonat, Gerbsäure zersetzen Platinchlorid auch in siedender Lösung nicht.

Durch sein Verhalten gegen concentrirte Lösungen von Kalium- und Ammoniumchlorid, auch Eisenoxydsulfat unterscheidet sich Platinchlorid von Goldchlorid, in seinem Verhalten gegen Wasserstoffsulfid und der Löslichkeit des Platinsulfids in Ammoniumhydrosulfid gleicht Platin dem Gold, Arsen, Antimon und Zinn. Sind die Sulfide dieser Metalle zusammen, z. B. gemeinschaftlich aus ihrer Lösung in Ammoniumhydrosulfid mit überschüssiger Salzsäure gefällt, so werden sie zur Nachweisung der Metalle getrocknet, mit 3 Th. eines Gemisches gleicher Theile Natriumcarbonat und Natriumnitrat gemischt in kleinen Portionen in einen rothglühenden Porcellantiegel eingetragen, in dem bereits etwas Natriumnitrat schmilzt. Die erhaltene Schmelze wird nach dem Erkalten mit schwach weingeisthaltigem Wasser aufgeweicht, in der zu filtrirenden Lösung ist sämmtliches Arsen als Natriumarsenat enthalten und wird darin nachgewiesen (I. 565), das Ungelöste ist Gold, Platin, Natriumantimonat und Zinnioxyd. Es wird mit Salzsäure übergossen, dazu ein Stück Zink gelegt, welches zu dem schon vorhandenen metallischen Gold und Platin auch Antimon und Zinn aus ihren Verbindungen reducirt. Die vier Metalle werden darauf mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure gekocht, um das Zinn zu lösen, welches in der zu filtrirenden Lösung als Zinnchlorür enthalten sein wird und nachzuweisen ist (S. 614); den drei ungelöst gebliebenen Metallen entzieht man darauf das Antimon durch erwärmte Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure und weist es in dieser Lösung nach (I. 615); endlich erhitzt man die beiden ungelöst gebliebenen Metalle mit Königswasser, worin sie sich lösen. Diese Lösung wird mit Ammoniumchlorid vermischt eingedampft, dem Rückstande mit Weingeist Goldchlorid entzogen, wobei das Platin als Platinsalmiak zurückbleibt, der beim Glühen Platin hinterlässt; aus der weingeistigen Lösung des Goldchlorids aber wird nach Wasserzusatz und Verdunsten des Weingeistes das Gold nach dem Erhitzen der Lösung mittelst Eisenvitriols gefällt (S. 769).

Zur quantitativen Bestimmung des Platins in seinen Verbindungen wird es als Platin abgeschieden und gewogen. Enthält die Verbindung keine feuerbeständigen Stoffe, so wird eine gewogene Menge derselben in einem gewogenen Porcellantiegel gerade so geglüht und das zurückbleibende

Platin gewogen, wie bei der Bestimmung des Goldes in Goldverbindungen S. 771 angegeben ist. Enthält die Verbindung aber feuerbeständige Stoffe, so wird die in einem Becherglase befindliche concentrirte Lösung einer gewogenen Menge der Verbindung wenn nöthig mit Ammoniak fast neutralisirt, mit nicht zu wenig Ammoniumchlorid und einer ziemlich bedeutenden Menge absoluten Alkohols vermischt, dann das Ganze mit einer Glasplatte bedeckt 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird das ausgeschiedene Ammoniumplatinchlorid auf einem Filter gesammelt, mit 80-procentigem Weingeist ausgewaschen, getrocknet, der Inhalt des Filters in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht, dieser anfangs gelinde erhitzt, später geglüht; dann wird noch die Asche des in einer Platindrahtspirale verbrannten Filters in den Tiegel gelegt, dieser schief gestellt bei seitwärts geöffnetem Deckel wieder geglühet und nach dem Erkalten gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt — Gewicht des Tiegels und 1 bis 2 mg für Filterasche = Gewicht des Platins, welches in der angewandten Menge der Platinverbindung enthalten war.

Anwendung findet das Platin zur Anfertigung vieler Utensilien und Apparate, welche bei chemischen und physikalischen Untersuchungen, auch in der Technik, gebraucht werden. Es wird zu Blech, Draht, Tiegeln, Löffeln, Schalen, Löthrohrspitzen, Spateln, zu Theilen von gewissen galvanischen Elementen, zu Retorten, Zangen, Kesseln für Affinirwerkstätten und Schwefelsäurefabriken verarbeitet. Obgleich es durch die meisten Agentien nicht angegriffen wird, muss es doch vorsichtig behandelt werden, namentlich dürfen Platintiegel nicht direct in Kohlenfeuer gestellt werden, weil sich sonst leicht Kohlenplatin oder Siliciumplatin bildet, welche die Tiegel spröde und brüchig machen, sie dürfen nicht dienen zum Schmelzen von Alkalihydroxyd, Salpeter, Baryt, Alkalisulfiden, Phosphor, Metallen, nicht zum Glühen leicht reducirbarer Metalloxyde, da die Legirungen des Platins mit den meisten Metallen leichter als Platin schmelzen. Weniger wird Platin zu Schmuckgegenständen verwendet, mehr zum Ueberziehen von kupfernen Gegenständen, Porcellan, Glas, Steingut; Platingewebe werden durch eine Wasserstoffgasflamme glühend gemacht zur Beleuchtung verwendet (Platingas). Es dient das Platin zur Darstellung eines wichtigen Reagens, vieler organischer chemischer Verbindungen. Von 1828 bis 1845 prägte man aus Platin in Russland 3, 6 und 12 Rubelstücke, jetzt zuweilen noch in Frankreich Denkmünzen und Preismedaillen.

Zum Platiniren von Metallen verwendet man nach Böttger eine Lösung von frisch gefälltem, ausgewaschenen Platinsalmiak und Natriumcitrat in Wasser, fällt aus ihr galvanisch mit 2 Bunsen'schen Elementen das Platin auf den Metallgegenstand als glänzenden, vollkommen homogenen, nicht abblätternden Ueberzug.

Verbindungen des Platins. Platin wird durch Sauerstoff nicht oxydirt, auch nicht durch Ozon, es zersetzt Wasser bei keiner Temperatur, vermag aber unter gewissen Verhält-

nissen einigen Verbindungen Sauerstoff zu entziehen, z. B. wenn es mit Kaliumhydroxyd, Salpeter, Bariumnitrat zusammen- geschmolzen wird. Mit Chlor vereinigt es sich direct, fein ver- theilt löst es sich langsam in Chlorwasser, nimmt bei 250° trocknes Chlor auf, vermag sich aber nicht mit wasserfreiem flüssigen Chlor zu vereinigen (Kemp). Fein vertheilt ver- einigt es sich auch mit Jod bei mässigem Erhitzen unter Luft- abschluss, nicht mit Brom, bei beginnender Rothglühhitze aber mit Schwefel (Davy); in Phosphordampf verbrennt es mit lebhafter Lichtentwicklung zu Platindiphosphid,  $PtP_2$ , das metallglänzend ist (Schrötter). Platin ist in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, auch in anderen Säuren unlöslich, löst sich aber in Salpetersalzsäure als Chlorid, etwas auch in rauchender Schwefelsäure; seine Legirungen mit Silber, Silber und Gold und einigen anderen Metallen lösen sich aber in Sal- petersäure. Auf den Thierorganismus wirken Platinverbindungen nicht weniger giftig als Arsenik (Kebler).

Man kennt mehrere Platinlegirungen; mit den meisten Metallen schmilzt Platin leicht zusammen, mit Gold giebt es eine sehr widerstandsfähige, mit Kupfer (3 Pt : 13 Cu) eine dem Golde in Farbe, Glanz und Dauer gleichende Legirung (Bolzani); gleiche Theile Stahl und Platin geben eine weisse Legirung, die als Spiegelmetall geschätzt wird, aus einer Legirung von Platin und Eisen (18 : 82) werden Platinmagnete gefertigt, welche nicht rosten. Vorzüglich dauerhaft, hart und dennoch hämmerbar sind Legirungen des Platins mit Iridium, Platin mit 10 bis 20 Proc. wird fast nicht von Königswasser an- gegriffen, weshalb aus solchen Legirungen Nachbildungen des im Staatsarchiv in Paris niedergelegten Urmeters (L. 41) gefertigt werden. Platinamalgam entsteht, wenn man Natriumamalgam auf das Platin reibt und es dann in an- gesäuertes Wasser steckt, wobei das Natriumamalgam zersetzt wird. Quecksilber in das Platin dringt. Oder man übergiesst Quecksilber in einem Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und steckt Platin und zugleich Zink- stücke hinein, wonach in wenigen Minuten das Platin amalgamirt sein wird (Casamajor).

Mit Chlor, Brom, Jod verbindet sich Platin in je zwei Verhältnissen:

|                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| $PtCl_2$ Platinchlorür | $PtCl_4$ Platinchlorid. |
| $PtBr_2$ Platinbromür  | $PtBr_4$ Platinbromid   |
| $PtJ_2$ Platinjodür.   | $PtJ_4$ Platinjodid.    |

Platinchlorür (Platinochlorid, Platindichlorid),  $PtCl_2$ , entsteht beim Erhitzen von Wasserstoffplatinchlorid auf 300° unter Entweichen von Chlor, und Wasserstoffchlorid (Berzelius), beim Erhitzen von Platinschwamm auf 240 bis 250° in trockenem Chlorgas (Schützenberger), ist ein grüngraues, in Wasser unlösliches, mit Wasser schwer zu benetzendes Pulver von 5.87 spec. Gew. — Platinchlorid (Platinichlorid, Platintetra- chlorid),  $PtCl_4$ , krystallisirt  $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ . Bildet sich beim

Mischen einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Wasserstoffplatinchlorid mit 2 Mol. Silbernitrat ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{AgNO}_3 = \text{PtCl}_4 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{AgCl}$ ); wird das niedergefallene Silberchlorid nebst etwas Silberplatinchlorid abfiltrirt, die silberfreie Lösung zuletzt neben Schwefelsäure verdampft, so wird Platinchlorid in rothen, anscheinend monoklinen, luftbeständigen Prismen erhalten, deren Lösung selbst bei grosser Concentration erst nach einiger Zeit oder beim Sieden mit Ammoniumchlorid Platinsalmiak ausscheidet (Norton). Die beim Lösen des Platins in Königswasser entstehende Verbindung ist Wasserstoffplatinchlorid,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 = \text{PtCl}_4, 2\text{HCl}$ ; bei überschüssiger Salzsäure abgedampft scheidet die Lösung diese Verbindung beim Erkalten in braunrothen, sehr hygroskopischen Prismen aus,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$  (Jörgensen), bei wiederholtem Verdampfen der Königswasserlösung entsteht aber Nitrosoplatinchlorid,  $(\text{NO})_2\text{PtCl}_6$ , das in kleinen, orangegelben, sehr hygroskopischen Würfeln krystallisirt, sich in Wasser unter Stickoxydgasentwicklung löst, weil das zuerst entstehende Stickstofftrioxyd von Wasser zersetzt wird.

Die Lösung dieses Wasserstoffplatinchlorids wird meistens als Reagens verwendet und erhalten, wenn man Platinblech, -draht, Platinabfälle in einem Glaskolben mit einer Mischung von 4 Th. Salzsäure (1·13 spec. Gew.) und 1 Th. Salpetersäure (1·4 spec. Gew.) im Sandbade bis zur Lösung digerirt; 1 Th. Platin bedarf je nach seiner Vertheilung 6 bis 12 Th. Säuregemisch zur Lösung. Die Lösung wird in einer Porcellanschale so weit abgedampft, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt. Das dann nach dem Erkalten hinterbleibende Wasserstoffplatinchlorid ist eine bräunlichgelbe, krystallinische Masse, die nach Salzsäure riecht, scharf salzig, wenig metallisch schmeckt, am Licht sich nicht verändert, an der Luft zerfliesst, beim Erhitzen grüngraues Platinchlorür giebt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, seine wässrige Lösung (1 : 20), das Reagens, ist braungelb, bei einem Gehalt an Iridiumchlorid dunkelbraun. Zu prüfen ist sie auf Eisen- und Kupferchlorid: Die mit Ammoniumchlorid und  $\frac{1}{2}$  Vol. Weingeist vermischte, nach einiger Zeit vom gefällten Platinsalmiak abfiltrirte Lösung darf sich mit Kaliumsulfocyanat nicht roth (Fe), mit überschüssigem Ammoniak nicht blau (Cu) färben, bei Abwesenheit von Eisen mit Kaliumferrocyanür kein rothbraunes Kupferferrocyanür ausscheiden; auf Salpetersäure: Die vom Platinsalmiak abfiltrirte Lösung darf nach Zusatz von Schwefelsäure und etwas Indigolösung beim Erwärmen nicht entfärbt werden.

Wasserstoffplatinchlorid ist als eine Säure aufzufassen, deren Wasserstoffatome sich durch Metallatome ersetzt finden in den Doppelchloriden, welche Platinchlorid mit anderen Metallchloriden bildet. Von diesen werden namentlich ihrer Schwerlöslichkeit wegen bei analytischen Untersuchungen dargestellt:

Kaliumplatinchlorid,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6 = \text{PtCl}_4, 2\text{KCl}$ , fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen von Kaliumhydroxyd und Kaliumsalzen auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid, vollständig nach Weingeistzusatz, als gelbes, krystallinisches Pulver, das aus heissem Wasser krystallisirt kleine, röthlichgelbe Octaëder von 3·586 spec. Gew. bildet, beim Erhitzen Platin und Kaliumchlorid



hinterlässt, in Weingeist und gesättigter Kaliumchloridlösung unlöslich, in Wasser schwerlöslich ist; 100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0.9 bis 1.12, bei 100° = 5.18 Theile (Kirchhoff und Bunsen).

Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak),  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = \text{PtCl}_4, 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , fällt unter gleichen Verhältnissen wie das Kaliumsalz aus Ammoniumsalzlösungen als citronengelbes, krystallinisches Pulver, das aus heissem Wasser krystallisirt kleine, orangegelbe Octaëder von 3.0 spec. Gew. bildet, beim Erhitzen nur Platin hinterlässt, in Weingeist und gesättigter Ammoniumchloridlösung unlöslich, in Wasser schwerlöslich ist; 100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0.66, bei 100° = 1.25 Theile (W. Crookes).

Platinbromür (Platinbromid, Platindibromid),  $\text{PtBr}_2$ , entsteht beim Erhitzen von Wasserstoffplatinbromid auf 200°, ist eine braungrüne Masse, die sich in Bromwasserstoffsäure mit braunrother Farbe löst. — Platinbromid (Platinbromid, Platintetrabromid),  $\text{PtBr}_4$ , ist selbst nicht dargestellt, aus der Lösung von Platin in einer Mischung von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure krystallisirt nach genügendem Verdampfen, zuletzt beim Stehen neben Kalk, Wasserstoffplatinbromid,  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$ , in dunkelrothen, monoklinen Prismen, die sehr hygroskopisch sind; es bildet wie Wasserstoffplatinchlorid meist roth gefärbte Salze. — Platinjodür (Platinjodid, Platindijodid),  $\text{PtJ}_2$ , entsteht beim Erwärmen des Jodids mit Kaliumjodidlösung, ist ein schwarzes Pulver. — Platinjodid (Platinjodid, Platintetrajodid),  $\text{PtJ}_4$ , scheidet sich aus der Lösung von Natriumplatinchlorid ( $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ) auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure aus, ist ein schweres, schwarzbraunes, amorphes Pulver. Seine purpurrothe Lösung in Jodwasserstoffsäure scheidet nach dem Eindampfen, zuletzt im Vacuum, dunkelrothe Prismen oder braune, metallglänzende, anscheinend monokline Krystalle von Wasserstoffplatinjodid,  $\text{H}_2\text{PtJ}_6, 9\text{H}_2\text{O}$ , aus, von dem auch allerdings wenig beständige Salze bekannt sind.

Mit Sauerstoff ist Platin zu zwei Oxyden verbunden bekannt, denen zwei Hydroxyde entsprechen:

|                            |   |
|----------------------------|---|
| $\text{PtO}$ Platinoxydul  | $\text{Pt}(\text{OH})_2$ Platinhydroxydul |
| $\text{PtO}_2$ Platinoxyd. | $\text{Pt}(\text{OH})_4$ Platinhydroxyd.  |

Platinoxydul (Platinmonoxyd),  $\text{PtO}$ , entsteht bei mässigem Erhitzen von Platinhydroxydul unter Wasserabgabe, ferner beim Erhitzen von Platinoxydkalk (s. unten) und Ausziehen des Rückstandes mit Salpetersäure, welche Kalk löst, das Oxydul ungelöst und unverändert lässt. In erster Weise erhalten ist es ein graues, in letzter ein violettes Pulver, das beim Glühen unter Sauerstoffabgabe Platin wird, beim Erhitzen auf Kohle leicht reducirt wird, beim Uebergiessen mit wässriger Ameisensäure unter Oxydation der letzteren zu Kohlendioxydgas und Wasser in Platinmohr übergeht. — Platinhydroxydul,  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ , bildet sich bei der Zersetzung von Platinchlorür mit heisser Kalilauge ( $\text{PtCl}_2 + 2\text{KOH} = \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl}$ ), ist dann aber schwer chlorfrei zu erhalten. Besser ist es eine siedende wässrige Lösung von Kaliumplatinchlorür (1 : 12) mit der zur Zersetzung gerade nöthigen Menge verdünnter Natronlauge zu mischen und die Mischung zu kochen, bis die anfangs alkalische Flüssigkeit neutral geworden ist; dann ist es als schwarzes Pulver abgeschieden, das ausgewaschen, getrocknet, beim Erhitzen erst Platinoxydul, endlich Platin wird (J. Thomsen).

Platinoxyd (Platindioxyd),  $\text{PtO}_2$ , entsteht aus dem Hydroxyd beim Erhitzen, ist ein schwarzes Pulver. — Platinhydroxyd,  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ , gewinnt man, wenn Platinchloridlösung mit Natriumhydroxyd gemischt längere Zeit gekocht und darauf mit Essigsäure angesäuert wird ( $\text{PtCl}_4 + 4\text{NaOH} = \text{Pt}(\text{OH})_4 + 4\text{NaCl}$ ); es scheidet sich als grauweisses Pulver aus, das beim

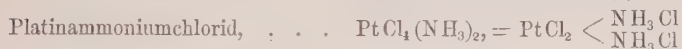
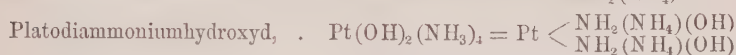
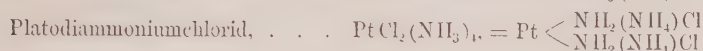
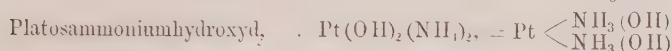
Trocknen gelblich wird, bei 100° Wasser verliert, in höherer Temperatur zu Platin reducirt wird.

Durch Erhitzen von wasserfreiem Natriumplatinchlorid mit Soda bis zum Schmelzen, Auskochen der Schmelze mit Wasser und verdünnter Salpetersäure hat Jörgensen Platinoxyduloxyd,  $\text{Pt}_3\text{O}_4$ , =  $2\text{PtO}$ ,  $\text{PtO}_2$  erhalten. Es ist in Stücken blauschwarz, als Pulver schwarz, wird von Säuren, selbst von Königswasser in Siedhitze nicht angegriffen, verliert beim Glühen langsam Sauerstoff und wird durch Wasserstoff unter lebhafter Feuererscheinung zu Platinmohr reducirt.

Oxyde und Hydroxyde des Platins sind sehr schwache Basen. Sie bilden nur mit wenigen Oxysäuren Salze, Platinoxydulsalze oder Platinosalze, Platinoxydalsalze oder Platini-  
salze; Platinhydroxyd aber ist auch eine schwache Säure, welche mit einigen Metalloxyden Salze, Platinate, bildet. Platinhydroxydul ist in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, von Oxysäuren aber nur in wässriger schwefliger Säure löslich, das mit letzterer gebildete, beim Verdampfen der Lösung gummiartig zurückbleibende Platinoxydulsulfit verbindet sich mit einigen anderen Metallsulfiten zu Doppelsalzen. Platinhydroxyd löst sich leicht in verdünnten Säuren, mit Schwefelsäure giebt es ein beim Verdampfen der entstandenen Lösung als braune Masse zurückbleibendes Platinoxyd-sulfat,  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ . Es löst sich aber auch als Salz in Natronlauge, als Natriumplatinat,  $\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{O}_7$ , =  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $3\text{PtO}_2$ , krystallisirt  $\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{O}_7$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , dies fällt als röthlichgelber Niederschlag aus, wenn Wasserstoffplatinchloridlösung mit Natriumcarbonat gemischt dem Sonnenlicht ausgesetzt, oder längere Zeit auf 100° erhitzt wird. Wird dagegen eine mit überschüssigem Kalkwasser gemischte Platinchloridlösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, den man Platinoxydalkalk genannt hat, der annähernd der Formel  $\text{CaPt}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Platinoxysalze bilden ebenso wie Platinhaloidsalze mit Ammoniak eigenthümliche Verbindungen, deren Constitution verschieden aufgefasst wird, in denen aber allgemein Verbindungen des Platins mit den Elementen des Ammoniaks, sog. platinhaltige Basen, Platinbasen angenommen werden, welche daraus zum grössten Theil auch abgeschieden sind und sich wie starke alkalische Hydroxyde verhalten. Zuerst hat Magnus 1828 eine solche grüne, in Wasser unlösliche Verbindung des Platinchlorürs mit Ammoniak dargestellt, Magnus' grünes Salz scheidet sich aus siedend heisser Lösung von Platinchlorür in Salzsäure auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak aus. Als Gros später dieses Salz mit Salpetersäure behandelte, erhielt er mehrere blassgelbe und farblose Salze, Reiset und Peyronne aber erhielten, unabhängig von einander, beim Einwirken von Ammoniak auf Magnus' Salz oder auf Platinchlorür zwei andere Reihen von Salzen, welche als Chloride zweier Basen, Reiset's erster und zweiter Base unterschieden wurden. Peyronne zeigte, dass Magnus' Salz die Platinchlorürverbindung des Chlorürs von

Reiset's erster Base sei.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ . Weitere Untersuchungen von Raewsky, Gerhard (Blomstrand, namentlich von Cleve, haben zu einer grossen Anzahl solcher Platinbasen und ihrer Salze geführt, man kennt 12 Reihen der letzteren, in den Platinosalzen ist das Platinatom zweierwerthig, in den Platinisalzen vierwerthig. Sie können als Verbindungen der Platinhaloid- und Platinoxysalze, ihre Basen als Verbindungen der Platinhydroxyde mit Ammoniak angesehen werden, besser aber als Ammoniumverbindungen, wie sich das aus den Structurformeln für einige dieser Salze und Basen zeigt:



u. s. w.

Es giebt ausser diesen noch Diplato- und Diplatinverbindungen, keine dieser Verbindungen bietet aber pharmaceutisches Interesse.

Mit Schwefel ist Platin in zwei Verhältnissen verbunden bekannt zu

$\text{PtS}$  Platinsulfür.

$\text{PtS}_2$  Platinsulfid.

Platinsulfür (Platinosulfid),  $\text{PtS}$ , kann direct aus seinen Elementen entstehen, wenn Platinschwamm mit gleichviel Schwefel in einer luftleeren Glasröhre fast bis zum Rothglühen erhitzt wird (Ed. Davy); es entsteht ferner beim Zusammenschmelzen von Platinchlorür mit Alkalisulfiden ( $\text{PtCl}_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{PtS} + 2\text{KCl}$ ) und hinterbleibt nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser (Berzelius). Graues bis blaugraues, mattes Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Es zersetzt sich beim Glühen an der Luft unter Verbrennung des Schwefels in Platin, beginnt beim Erhitzen in Wasserstoffgas schon bei  $19^\circ$  zu glühen und geht unter Bildung von Wasserstoffsulfidgas in Platinschwamm über (Böttger). Reines Sulfür ist in Alkalisulfidlösung unlöslich (Riban).

Platinsulfid (Platinisulfid),  $\text{PtS}_2$ , bildet sich beim Erhitzen von 3 Th. Platinsalmiak mit 2 Th. Schwefel in einer mit Quecksilber gesperrten Glasröhre zur Rothgluth, bis kein Gas mehr entweicht (E. Davy), es wird aus Platinoxydsalzlösungen durch Wasserstoffsulfid oder Alkalisulfidlösung gefällt, weiterhin aber durch Wasserstoffsulfid in hellbraunes Wasserstoffplatinsulfid von wechselnder Zusammensetzung verwandelt, das schon an der Luft wieder unter Verlust von Wasserstoffsulfid in schwarzes Sulfid übergeht. Da sich Platinsulfid mit Alkalisulfiden zu Sulfosalzen oder Doppelsulfiden verbindet, so löst es sich zu solchen in Alkalisulfid- und Ammoniumhydroxidsulfidlösung auf, die

Lösungen sind roth gefärbt, scheiden auf Zusatz von Säuren das Platinsulfid wieder aus.

Beim Zusammenschmelzen von 1 bis 2 Th. Platinschwamm mit 6 Th. Alkalicarbonat und 6 Th. Schwefel und Auslaugen der Schmelze mit Wasser bleiben Alkalisulfoplatinate zurück. Kaliumsulfoplatinat,  $KPt_2S_3$ ,  $= K_2S, 3PtS, PtS_2$ , bildet kleine, harte, blaugraue, hexagonale Tafeln mit röthlichem Metallglanz, es zersetzt sich bei mässigem Erhitzen in trockenem Wasserstoffchloridgas unter Bildung von Kaliumchlorid und Platinsulfürsulfid,  $PtS, PtS_2$ , oder Platinsesquisulfid,  $Pt_2S_3$ ; letzteres bildet nach dem Auslaugen mit Wasser und Erhitzen auf  $120^\circ$  ein stahlgraues, metallglänzendes Pulver.



## Register zum ersten und zweiten Band.

### A.

- Absorptionen 1, 9.  
 Absorptionsspectrum 1, 82.  
 Achat 1, 679.  
 Acid. arsenicos. 1, 550.  
 — boracicum 1, 660.  
 — boricum 1, 660.  
 — Borussicum 1, 745.  
 — chloro-nitros. 1, 481.  
 — hydrochloric. 1, 223.  
 — — crud. 1, 222.  
 — — dilut. 1, 230.  
 — hydrocyanic. 1, 745.  
 — muriaticum 1, 212.  
 — — dephlogist. 1, 202.  
 — nitricum crud. 1, 463.  
 — — dilut. 1, 471.  
 — — fumans 1, 462.  
 — — purum 1, 466.  
 — nitroso-nitric. 1, 462.  
 — phosphoricum 1, 513.  
 — — ex ossib. 1, 517.  
 — — e phosph. 1, 514.  
 — — glaciale 1, 525.  
 — — siccum 1, 525.  
 — sulfur. angl. 1, 394.  
 — — crud. 1, 394.  
 — — dilut. 1, 406.  
 — — fumans 1, 392.  
 — — pur. 1, 401.  
 Aequivalent 1, 121.  
 Aether, zusammenge-  
 setzte 1, 174.  
 Aethereismaschine 1, 311.  
 Aethyldisulfocarbons. 1, 736.  
 Aethiops 2, 681.  
 — alkalisatus 2, 495.  
 — antimoniat. 2, 543.  
 Aethiops cretaceus 2, 495.  
 — graphiticus 1, 693.  
 — gummosus 2, 495.  
 — Harrisii 2, 542.  
 — martis 2, 682.  
 — — hydr. 2, 691.  
 — mercurialis 2, 542.  
 — per se 2, 496.  
 — saccharatus 2, 495.  
 — Turqueti 2, 542.  
 Aetzammoniak 1, 437.  
 — baryt 2, 199.  
 — kali 2, 36, 38.  
 — kalilauge 2, 37.  
 — kalk 2, 230.  
 — lauge 2, 37, 96.  
 — natron 2, 95, 97.  
 — natronlauge 2, 96.  
 Aetzpaste, Canquoin's  
 2, 351.  
 —, Landolf's 2, 351.  
 Affination 2, 769.  
 Aggregatzustände 1, 6.  
 Alabaster 2, 218.  
 Alaune 2, 286, 288.  
 Alaun, basischer 2, 291.  
 —, concentr. 2, 286.  
 —, gebrannter 2, 292.  
 —, neutraler 2, 291.  
 —, römischer 2, 287.  
 —, Bestimmung 2, 293.  
 — erde 2, 280, 288.  
 — mehl 2, 290.  
 — schiefer 2, 288.  
 — stein 2, 269.  
 Albit 1, 671, 682.  
 Alembrothsaltz 2, 510.  
 Alfénide 2, 561.  
 Algarothpulver 1, 612.  
 Alkali volatile 2, 180.  
 — metalle 2, 4.  
 — sulfoplatinate 2, 794.  
 Alkalien 2, 6.  
 —, ätzende 2, 7.  
 —, fixe 2, 6, 64.  
 —, flüchtige 2, 6.  
 —, milde 2, 7.  
 Alkohole 1, 174.  
 Alkohol sulfuris 1, 734.  
 Almandin 2, 296.  
 Alpacca 2, 561.  
 Altschadenwasser 2, 529.  
 Alumen 2, 288.  
 — ustum 2, 292.  
 Alumina hydrata 2, 282.  
 Aluminate 2, 277.  
 Aluminat 2, 269.  
 Aluminium 2, 267.  
 —, Bestimmung 2, 275.  
 —, Erkennung 2, 274.  
 — bronze 2, 276.  
 — chlorid 2, 270, 278.  
 — hydroxyd 2, 282.  
 — —, kryst. 2, 284.  
 — natriumchlorid 2, 271.  
 — oxyd 2, 280.  
 — silicate 2, 296.  
 — sulfat 2, 285.  
 — —, basisches 2, 286, 291.  
 — sulfid 2, 300.  
 Amalgame 2, 3.  
 Amalgam, Kienmayer's  
 1, 104; 2, 347.  
 Amalgamationsverfahren  
 2, 441.  
 Amethyste 1, 679.  
 —, oriental. 2, 280.  
 Amide 1, 436.  
 Aminsäure 1, 436.  
 Ammoniak 1, 433.  
 —, Bestimmung 1, 446.  
 —, Erkennung 1, 446.

- Ammoniakemaschine 1, 311.  
 — lösung 1, 437.  
 — —, anishalt. 1, 444.  
 — —, wässrige 1, 437.  
 — —, weingeist. 1, 445.  
 Ammonium 1, 436; 2, 160.  
 —, kohlenst. 2, 180.  
 — —, brenz. 2, 182.  
 Ammonium bromat. 2, 172.  
 — carbonic. 2, 180.  
 — — pyro-oleos. 2, 182.  
 — chlorat. 2, 162, 167.  
 — — ferrat 2, 170.  
 — cupro-sulf. 2, 581.  
 — hydrochlorat. 2, 167.  
 — — ferrat 2, 170.  
 — jodat. 2, 171.  
 — muriat. 2, 167.  
 — — mart. 2, 170.  
 — nitricum 2, 175.  
 — phosphor. 2, 176.  
 — sulfuric. 2, 174.  
 Ammoniumalaun 2, 295.  
 — amalgam 2, 161.  
 — bromid 2, 172.  
 — carbonat 2, 179.  
 — carb., neutr. 2, 182.  
 — —, saures 2, 179.  
 — chlorid 2, 162.  
 — chromalaun 2, 758.  
 — diiodid 2, 172.  
 — disulfid 2, 184.  
 — eisenalaun 2, 709.  
 — eisenoxydsulfat 2, 699.  
 — ferrichlorid 2, 170, 666.  
 — fluorid 1, 686; 2, 173.  
 — —, saures 2, 173.  
 — heptasulfid 2, 185.  
 — hydrocarbonat 2, 181.  
 — hydrosulfat 2, 175.  
 — hydrosulfid 2, 183.  
 — hydroxyd 1, 437; 2, 173.  
 — jodid 2, 171.  
 — kupfersulfat 2, 582.  
 — natriumphosphat 2, 178.  
 — nitrat 2, 175.  
 — oxyd 2, 173.  
 — pentasulfid 2, 184.  
 — phosphat 2, 176.  
 — platinchlorid 2, 791.  
 — quecksilberchlorid 2, 510.  
 — salze 1, 436; 2, 161.  
 — sulfat 2, 174.  
 Ammoniumstannichlorid 2, 623.  
 — sulfhydrat 2, 183.  
 — sulfid 2, 183.  
 — sulfuret 2, 183.  
 — tetrasulfid 2, 184.  
 — trijodid 2, 172.  
 — verbindungen 2, 159.  
 — zinnchlorid 2, 623.  
 Ammonmagnesiumchlorid 2, 313.  
 Ammonmagnesiumsulfat 2, 323.  
 Andesin 1, 671.  
 Anglesit 2, 418.  
 Anhydrit 2, 218, 248.  
 Anhydrobasen 1, 175.  
 — kieselsäure 1, 681.  
 — säuren 1, 173.  
 — salze, basische 1, 181.  
 Annalin 2, 251.  
 Anorthit 1, 671.  
 Anthracit 1, 697.  
 Antimon 1, 589.  
 —, Bestimmung 1, 599.  
 —, Erkennung 1, 599.  
 —, explosives 1, 596.  
 —, Reinigung 1, 594.  
 Antimonblüthe 1, 590.  
 — chlorür 1, 605.  
 — —, basisches 1, 612.  
 — flecken 1, 581.  
 — glanz 1, 591.  
 — hydrat 1, 625.  
 — legirungen 1, 597.  
 — nickel 1, 590.  
 — ocher 1, 590.  
 — oxyd 1, 618.  
 — oxybromid 1, 616.  
 — oxychloride 1, 611.  
 — oxyfluorid 1, 617.  
 — oxyjodid 1, 616.  
 — oxysulfide 1, 623.  
 — pentasulfid 1, 644.  
 — pentoxyd 1, 626.  
 — persulfid 1, 644.  
 — salze 1, 622.  
 — silber 1, 590.  
 — spiegel 1, 581.  
 — sulfat 1, 622.  
 — sulfid 1, 629, 644.  
 — superchlorid 1, 614.  
 — tribromid 1, 616.  
 — trichlorid 1, 605.  
 — tritfluorid 1, 617.  
 — trijodid 1, 616.  
 — trioxyd 1, 618.  
 — trisulfid 1, 629.  
 — —, amorph. 1, 633.  
 — —, kryst. 1, 629.  
 — wasserstoff 1, 603.  
 Antimonzinnober 1, 625.  
 Antimonate 1, 628.  
 Antimonige Säure 1, 622.  
 Antimonite 1, 622.  
 Antimonium crud. 1, 629.  
 — diaphoret. 2, 62.  
 — — ablut. 2, 62.  
 — — non ablut. 2, 62.  
 — oxydat. alb. 2, 62.  
 Antimonsäure 1, 627.  
 Antimonyl 1, 611.  
 — hydroxyd 1, 625.  
 — natrium 1, 622.  
 — oxychlorid 1, 611.  
 — salze 1, 622.  
 Apatit 1, 484; 2, 218, 254.  
 Aqua amygdal. amar. 1, 745.  
 — — dil. 1, 747.  
 — calcariae 2, 234.  
 — destillata 1, 305.  
 — fortis 1, 463.  
 — lauro-cerasi 1, 747.  
 — magnes. carb. 2, 330.  
 — mercurialis 2, 495.  
 — — nigra 2, 523.  
 — nigra 2, 523.  
 — phagedaenica 2, 529.  
 — — nigra 2, 523.  
 — regis 1, 481.  
 Aquila alba 2, 498.  
 Aragonit 2, 218, 260.  
 Arbeitssilber 2, 456.  
 Arbor jovis 2, 613.  
 — saturni 2, 394.  
 Arcanit 2, 7.  
 Arcanum duplicat. 2, 47.  
 Archimedes' Princip 1, 45.  
 Aräometer 1, 56.  
 —, Nicholson's 1, 48.  
 Argentan 2, 561.  
 Argentum 2, 436.  
 — foliat. 2, 449.  
 — nitric. cryst. 2, 468.  
 — — fusum 2, 472.  
 — — — mitigatum 2, 474.  
 — nitr. c. Kal. nitr. 2, 474.  
 Argilla hydrata 2, 282.  
 — pura 2, 282.  
 Arsen 1, 538.  
 —, Bestimmung 1, 586.  
 —, Erkennung 1, 544.  
 —, Nachweisung 1, 571.  
 Arsenblüthe 1, 540.  
 — chlorür 1, 548.  
 — disulfid 1, 567.  
 — flecken 1, 580.

- Arsenhydroxylchlorid 1, 548.  
 — magnesium 2, 309.  
 — pentafluorid 1, 550.  
 — pentasulfid 1, 570.  
 — pentoxyd, 1, 560.  
 — säure 1, 561.  
 — —, Bestimmung 1, 564.  
 — —, Erkennung 1, 563.  
 — säureanhydrid 1, 560.  
 — spiegel 1, 581.  
 — sulfid 1, 568.  
 — sulfur 1, 567.  
 — tribromid 1, 549.  
 — trichlorid 1, 548.  
 — trifluorid 1, 549.  
 — trijodid 1, 549.  
 — trioxyd 1, 550.  
 — —, Bestimmung 1, 560.  
 — —, Erkennung 1, 558.  
 — trisulfid 1, 568.  
 — wasserstoff 1, 545.  
 — —, fester 1, 547.  
 — —, gasiger 1, 545.  
 Arsenate 1, 562.  
 Arsenicum 1, 538.  
 — album 1, 550.  
 — citrinum 1, 568.  
 — rubrum 1, 567.  
 Arsenige Säure 1, 557.  
 Arsenigsäureanhydrid 1, 550.  
 Arsenik, gelber 1, 568.  
 —, rother 1, 567.  
 —, weisser 1, 550.  
 Arsenikbutter 1, 548.  
 — glas 1, 550, 567.  
 — —, gelbes 1, 568.  
 — mehl 1, 550.  
 — öl 1, 548.  
 — säure 1, 561.  
 Arsenikalkies 1, 540.  
 Arsenite 1, 557.  
 Arsin 1, 545.  
 Aseptin 1, 664.  
 Asmanit 1, 670.  
 Astrakanit 2, 104, 303, 323.  
 Atakamit 2, 544.  
 Atom 1, 123.  
 — gewicht 1, 128.  
 — —, Bestimmung 1, 130.  
 — — d. Elemente 1, 136.  
 — wärme 1, 133.  
 — zeichen 1, 136.  
 Atomigkeit d. Säuren 1, 171.  
 Atomistische Hypothese 1, 124.  
 Atrament. sutorium 2, 573.  
 Auftrieb 1, 46.  
 Augit 1, 672; 2, 302.  
 Augustin's Verfahren 2, 443.  
 Aurate 2, 780.  
 Auribromid 2, 777.  
 — chlorid 2, 775.  
 — cyanid 2, 778.  
 — jodid 2, 777.  
 — pigment 1, 353, 540.  
 — salze 2, 780.  
 Aurobromid 2, 777.  
 — chlorid 2, 775.  
 — cyanid 2, 777.  
 — jodid 2, 777.  
 — salze 2, 780.  
 Auro-natr. chloratum 2, 776.  
 Aurum 2, 764.  
 — foliatum 2, 770.  
 — mosaicum 2, 629.  
 — musivum 2, 629.  
 Ausdehnung der Körper 1, 23.  
 —, absolute 1, 24.  
 —, scheinbare 1, 24.  
 Ausdehnungscoëfficient 1, 23.  
 Austerschalen, präp. 2, 261.  
 Avogadro's Hypothese, 1, 125.  
 Azulmsäure 1, 740.  
 B.  
 Backkohlen 1, 697.  
 — pulver 2, 259.  
 Bakerguano 2, 254.  
 Balsam. sulfurat. 1, 373.  
 Bancazinn 2, 612.  
 Barilla 2, 130.  
 Barium 2, 186.  
 —, Bestimmung 2, 189.  
 —, Erkennung 2, 189.  
 Bariumbromat 2, 203.  
 — bromid 2, 198.  
 — carbonat 2, 206.  
 — chlorat 2, 202.  
 — chlorid 2, 191.  
 — dioxyd 2, 201.  
 — hydroxyd 2, 199.  
 — — hydrat 2, 200.  
 — hydrosulfat 2, 205.  
 — hydrosulfid 2, 209.  
 — jodat 2, 202.  
 — jodid 2, 197.  
 Bariumnitrat 2, 205.  
 — oxyd 2, 198.  
 — pentasulfid 2, 209.  
 — pyrosulfat 2, 205.  
 — sulfat 2, 203.  
 — sulfhydrat 2, 209.  
 — sulfid 2, 208.  
 — sulfidhydrat 2, 209.  
 — sulfuret 2, 208.  
 — superoxyd 2, 201.  
 — superoxydhydrat 2, 202.  
 — tetrasulfid 2, 209.  
 — trisulfid 2, 209.  
 Baryt 2, 198, 203.  
 —, salzsaurer 2, 191.  
 Baryterde 2, 198.  
 — hydrat 2, 199.  
 — wasser 2, 199.  
 Baryta carbon. 2, 206.  
 — muriatica 2, 191.  
 — nitrica 2, 205.  
 Baryum 2, 186.  
 — bromat 2, 198.  
 — chlorat. 2, 191.  
 — jodat. 2, 197.  
 Basen 1, 174.  
 Basicität der Säuren 1, 171.  
 Batterie, constante 1, 110.  
 —, Bunsen's 1, 111.  
 —, Grove's 1, 110.  
 Bauxit 2, 271.  
 Beguin's Schwefelgeist 1, 185.  
 Beinschwarz 1, 700.  
 Bengalisches Feuer 2, 45.  
 Bergblau, Payen's 2, 612.  
 Berggold 2, 765.  
 Bergkrystall 1, 679.  
 Bergzinn 2, 612.  
 Berlinerblau 2, 677.  
 —, löslich. 2, 678.  
 —, unlöslich. 2, 679.  
 Berlinergrün 2, 676.  
 Beryll 1, 672, 682; 2, 296.  
 Bessemer-Stahl 2, 644.  
 Bismuthum 2, 587.  
 — subnit. 2, 603.  
 — hydr. nit. 2, 603.  
 Bismuthyl 2, 600.  
 — bromür 2, 597.  
 — chlorür 2, 596.  
 — hydroxyd 2, 599.  
 — jodür 2, 597.  
 — nitrat 2, 604.  
 — —, basisch. 2, 604.  
 — salze 2, 600.  
 Bittererde 2, 301, 314.

- Bittermandelwasser 1, 745.  
 Bittersalz 2, 317, 318.  
 —, trocknes 2, 323.  
 Bitterspath 2, 218, 302.  
 Bitterwässer 1, 301.  
 Blättertellur 2, 421, 765.  
 Blasenkupfer 2, 550.  
 — stahl 2, 643.  
 Blanc d'espagne 2, 608.  
 — de fard 2, 608.  
 Blanquette 2, 130.  
 Blattgold 2, 770.  
 — silber 2, 449.  
 Blau, Berliner 2, 677.  
 —, Mineral- 2, 679.  
 —, Pariser 2, 679.  
 —, Turnbull's 2, 677.  
 Blaukali 2, 674.  
 — pulver 2, 677.  
 — säure 1, 740.  
 Blei 2, 382.  
 —, Bestimmung 2, 396.  
 —, Erkennung 2, 395.  
 —, krystallisirt. 2, 394.  
 —, reines 2, 393.  
 —, chroms. 2, 762.  
 —, kohls. 2, 422.  
 —, —, basisch. 2, 423.  
 —, salpeters. 2, 420.  
 —, schwefels. 2, 418.  
 Bleiamalgam 2, 402.  
 — baum 2, 394.  
 — bromid 2, 407.  
 — carbonat 2, 422.  
 — —, basisch. 2, 423.  
 — chlorid 2, 402.  
 — —, basisch. 2, 403.  
 — chlorosulfid 2, 404.  
 — chromat 2, 762.  
 — —, basisch. 2, 763.  
 — dioxyd 2, 413.  
 — draht 2, 400.  
 — erde 2, 422.  
 — folie 2, 400.  
 — glatte 2, 409.  
 — glanz 2, 383, 384, 430.  
 — hydrochloride 2, 403.  
 — hydroxyd 2, 412.  
 — jodid 2, 404.  
 — jodidammonchlorid 2, 406.  
 — jodidchlorid 2, 406.  
 — kammerkrystalle 1, 396.  
 — krätze 2, 390.  
 — legirungen 2, 401.  
 — nitrat 2, 420.  
 — —, basisch. 2, 421.  
 — —, wasserhalt. 2, 421.  
 Bleinitrit 2, 421.  
 — oxybromid 2, 407.  
 — oxychloride 2, 403.  
 — oxyd 2, 408.  
 — —, kryst. 2, 410.  
 — —, rothes 2, 415.  
 — oxydhydrat 2, 412.  
 — oxyjodid 2, 406.  
 — plumbat 2, 415.  
 — proben 2, 385.  
 — röhren 2, 400.  
 — salpeter 2, 420.  
 — säure 2, 415.  
 — schrot 2, 401.  
 — sesquioxyd 2, 412.  
 — spath 2, 383.  
 — stein 2, 390.  
 — suboxyd 2, 408.  
 — sulfat 2, 418.  
 — sulfid 2, 430.  
 — sulfuret 2, 430.  
 — superoxyd 2, 413.  
 — vitriol 2, 383, 418.  
 — weiss 2, 423.  
 — —, Pattinson's 2, 403.  
 — weissspflaster 2, 430.  
 — weisssalbe 2, 430.  
 — weisss. m. Camph. 2, 430.  
 Bleichflüssigkeit 2, 100.  
 — kalk 2, 236.  
 Blenden 1, 353.  
 Blockzinn 2, 612.  
 Blutlauge 2, 672.  
 Blutlaugensalz, gelb. 2, 671.  
 —, roth. 2, 676.  
 Bohnerze 2, 633.  
 Bologneserspath 2, 186.  
 Bor 1, 655.  
 —, amorphes 1, 656.  
 —, krystall. 1, 657.  
 Borbromid 1, 659.  
 — chlorid 1, 658.  
 — fluorid 1, 659.  
 — nitrid 1, 668.  
 — säure 1, 660.  
 — —, Bestimmung 1, 666.  
 — —, Erkennung 1, 665.  
 — säureanhydrid 1, 660.  
 — stickstoff 1, 668.  
 — sulfid 1, 668.  
 — trioxyd 1, 660.  
 Boracit 1, 656; 2, 302.  
 Borate 1, 664.  
 Borax 1, 656; 2, 123.  
 —, calcinirter 2, 125.  
 —, octaëdrischer 2, 125.  
 Borax, prismatischer 2, 125.  
 Boraxglas 2, 125.  
 Borocalcit 1, 656.  
 Borum 1, 655.  
 Bournonit 1, 591; 2, 545.  
 Brachydiagonale 1, 16.  
 Brachydoma 1, 17.  
 Brachypyramide 1, 16.  
 Brandsilber 2, 444.  
 Brauneisenstein 2, 633, 685.  
 Braunit 2, 718, 728.  
 Braunkohlen 1, 695.  
 Braunschweiger Grün 2, 564.  
 Braunsphat 2, 218, 312.  
 Braunstein 2, 717, 730.  
 —, Bestimmung 2, 731.  
 —, Regeneration 1, 209.  
 Brechungscoefficient 1, 68.  
 Bremerblau 2, 572.  
 — grün 2, 572.  
 Brennasche 2, 65.  
 Brennstoff 1, 275.  
 Britanniametall 1, 597.  
 Brom 1, 254.  
 —, Bestimmung 1, 259.  
 —, Erkennung 1, 259.  
 Bromammonium 2, 172.  
 — antimon 1, 616.  
 — arsen 1, 549.  
 — barium 2, 198.  
 — blei 2, 407.  
 — bor 1, 659.  
 — calcium 2, 229.  
 — chlorür 1, 269.  
 — cyan 1, 752.  
 — jodür 1, 269.  
 — kalium 2, 27.  
 — magnesium 2, 314.  
 — natrium 2, 94.  
 — phosphor 1, 502.  
 — säure 1, 348.  
 — schwefel 1, 383.  
 — silber 2, 461.  
 — silicium 1, 676.  
 — stickstoff 1, 450.  
 — wasserstoff 1, 262.  
 — wasserstoffsäure 1, 264.  
 — —, Bestmg. 1, 267.  
 — —, Erkng. 1, 266.  
 — zink 2, 352.  
 Bromate 1, 348.  
 Bromargyrit 2, 438, 461.  
 Bromide 1, 266.  
 Bromüre 1, 266.  
 Bronze 2, 560.  
 Bronzestein 2, 547.



Buchner's Feuerlösch-  
mittel 2, 59.  
Bullrich's Salz 2, 149.  
Buntkupfererz 2, 544,  
586.  
Butyr. antimon. 1, 607.  
— stibii 1, 607.

# C.

Cadmium 2, 372.  
—, Bestimmung 2, 375.  
—, Erkennung 2, 374.  
—, schwefels. 2, 378.  
Cadmiumamalgam 2, 376.  
— bromid 2, 377.  
— carb., basisch. 2, 380.  
— chlorid 2, 376.  
— hydroxyd 2, 378.  
— jodid 2, 377.  
— legirungen 2, 376.  
— oxyd 2, 377.  
— —, schwefels. 2, 378.  
— pentasulfid 2, 382.  
— sulfat 2, 378.  
— sulfid 2, 381.  
— sulfuret 2, 381.  
Cadmium sulfuric. 2, 378.  
Calcaria 2, 230.  
— carb. präcip. 2, 262.  
— chlorata 2, 241.  
— hypochloros. 2, 241.  
— phosphoric. 2, 256.  
— sulfurata 2, 265.  
— — stib. 2, 265.  
— sulfuric. 2, 248.  
— — usta 2, 249.  
— usta 2, 230.  
Calcit 2, 362.  
Calcium 2, 217.  
—, Bestimmung 2, 222.  
—, Erkennung 2, 221.  
—, kohlensaur. 2, 259.  
—, phosphorsaur. 2, 253.  
—, schwefelsaur. 2, 248.  
Calciumbromid 2, 229.  
— carbonat 2, 259.  
— —, gefällt. 2, 262.  
— chlorid 2, 225.  
— —, basisch. 2, 228.  
— dihydrophosphat 2,  
258.  
— dioxyd 2, 236.  
— fluorid 2, 229.  
— hydrocarb. 2, 263.  
— hydrophosph. 2, 255.  
— hydrosulfat 2, 252.  
— hydrosulfid 2, 266.  
— hydroxyd 2, 233.  
— hypochlorit 2, 243.  
— jodid 2, 229.

Calciumorthophosphat,  
neutr. 2, 253.  
— —, saur. 2, 258.  
— oxyd 2, 230.  
— pentasulfid 2, 267.  
— phosphat 2, 253.  
— —, basisch. 2, 255.  
— —, einf. saur. 2, 255.  
— —, saures 2, 258.  
— sulfat 2, 248.  
— sulfhydrat 2, 266.  
— sulfid 2, 264.  
— sulfuret 2, 264.  
— superoxyd 2, 236.  
— superoxydhydrat 2,  
236.  
— tetrasulfid 2, 267.  
Caliche 1, 461; 2, 115.  
Calomel 2, 498.  
Calorie 1, 36.  
Calx chlorata 2, 241.  
— viva 2, 230.  
Cannelkohle 1, 697.  
Canquoin's Aetzpaste 2,  
351.  
Canton's Phosphor 2, 265.  
Carbaminsäure 2, 179.  
Carbimid 1, 753.  
Carbo animalis 1, 702.  
— ossium 1, 700.  
— pulverat. 1, 700.  
— spongiae 1, 702.  
Carbonate 1, 727.  
Carbonum 1, 687.  
— sulfurat. 1, 734.  
Carbonylchlorid 1, 721.  
Carbonylsäure 1, 727.  
Carbonylsulfid 1, 721.  
Carnallit 2, 7, 303.  
Carneol 1, 679.  
Casseler Gelb 2, 403.  
Cement 2, 236.  
Cementkupfer 2, 551.  
— stahl 2, 643.  
Cerussa 2, 423.  
Cerusit 2, 422.  
Ceryse St. Cyr 2, 428.  
Chemie 1, 1.  
—, analytische 1, 2.  
—, organische 1, 116.  
—, pharmaceut. 1, 3.  
—, synthetische 1, 2.  
—, unorganische 1, 116.  
Chemische Formeln 1,  
136.  
— Gleichungen 1, 138.  
— Verbindungen 1, 116.  
— Zeichen 1, 135.  
Chilialpeter 2, 114.  
Chinasilber 2, 561.  
Chlor 1, 202.

Chlor, Bestimmung 1,  
215.  
—, Erkennung 1, 211.  
Chlorammonium 2, 162.  
— antimon 1, 605.  
— arsen 1, 548.  
— barium 2, 191.  
— blei 2, 402.  
— bor 1, 658.  
— calcium 2, 225.  
— cyan 1, 752.  
— dioxyd 1, 346.  
— kali 2, 41.  
— kalium 2, 12.  
— kalk 2, 236.  
— —, Bestimmung 2, 245.  
— magnesium 2, 311.  
— monoxyd 1, 343.  
— natrium 2, 88.  
— natron 2, 100.  
— phosphor 1, 503.  
— saure 1, 346.  
— schwefel 1, 381.  
— silber 2, 457.  
— silicium 1, 676.  
— stickstoff 1, 450.  
— strontium 2, 212.  
— trioxyd 1, 345.  
— wasser 1, 212.  
— wasserstoff 1, 209.  
— wasserstoffsäure 1,  
219.  
— zink 2, 347.  
— zinnsäure 2, 621.  
Chlorate 1, 346.  
Chloride 1, 229.  
Chlorige Säure 1, 345.  
Chlorite 1, 345.  
Christofle 2, 561.  
Chrom 2, 742.  
—, Bestimmung 2, 746.  
—, Erkennung 2, 744.  
Chromacichlorid 2, 761.  
— alain 2, 757.  
— bleierz 2, 743.  
— bromür, -bromid 2,  
751.  
— chlorür, -chlorid 2,  
750.  
— dioxyd 2, 763.  
— eisenstein 2, 743.  
— fluorid 2, 751.  
— gelb 2, 762.  
— hydroxyd 2, 753.  
— —, lösl. 2, 753.  
— hydroxydul 2, 752.  
— nitrid 2, 750.  
— oxyd 2, 752.  
— —, braunes 2, 763.  
— persulfid 2, 764.  
— roth 2, 763.

Chromsäure 2, 754.  
 — sesquioxyd 2, 752.  
 — sulfid 2, 763.  
 — sulfür 2, 763.  
 — superoxyd 2, 763.  
 — trioxyd 2, 754.  
 — zinner 2, 763.  
 Chromate 2, 758.  
 Chromichlorid 2, 761.  
 Chromichromat 2, 763.  
 Chromisalz 2, 756.  
 Chromisulfat 2, 756.  
 Chromite 2, 758.  
 Chromosalze 2, 756.  
 Chromoxydchromat 2, 763.  
 Chromoxydsalze 2, 756.  
 — — sulfat 2, 756.  
 — — —, basisch. 2, 757.  
 Chromoxydulsalze 2, 756.  
 Chromsaure Salze 2, 758.  
 Chromum 2, 742.  
 Cineres clavellati 2, 64.  
 Cinnabar 2, 537.  
 Climia 2, 331.  
 Coeruleum Berol. 2, 677.  
 Cohäsion 1, 5.  
 Colloide 1, 680.  
 Cölner-Gelb 2, 762.  
 Conchae präp. 2, 261.  
 Condensationspunkt 1, 7.  
 Cölestin 2, 214.  
 Constitutionswasser 1, 184.  
 Conversionssalpeter 2, 54.  
 Corallia rubra 2, 261.  
 Cosmisches Pulver 2, 542.  
 Crocus 2, 681.  
 — antimon. 1, 624.  
 — mart. adstring. 2, 684.  
 — metallor. 1, 624.  
 Cubikmeter 1, 41.  
 Cuprammoniumhydroxyd 2, 571.  
 Cuprichlorid 2, 563.  
 — hydroxyd 2, 571.  
 — nitrat 2, 583.  
 — oxyd 2, 568.  
 — salze 2, 672.  
 — sulfat 2, 573.  
 Cuprobromid 2, 564.  
 — chlorid 2, 562.  
 — cyanid 2, 565.  
 — hydroxydul 2, 568.  
 — jodid 2, 565.  
 Cuproxyd 2, 566.  
 Cuprosalze 2, 572.  
 Cuprum 2, 543.  
 — aluminat. 2, 582.

Cuprum ammoniacale 2, 581.  
 — carb. basic. 2, 585.  
 — oxydat. 2, 568.  
 — sulfuric. 2, 577.  
 — — ammon. 2, 281.  
 Cyan 1, 137.  
 Cyanbromid 1, 752.  
 — chlorid 1, 752.  
 — jodid 1, 753.  
 — kalium 2, 31.  
 — säuren 1, 753.  
 — silber 2, 462.  
 Cyansulfid 1, 755.  
 Cyanursäure 1, 754.  
 Cyanwasserstoff 1, 740.

## D.

Damaststahl 2, 643.  
 Datolith 1, 656.  
 Densimeter 1, 57.  
 Dephlogistisirte Luft 1, 275.  
 — Salzsäure 1, 202.  
 Destillirtes Wasser 1, 305.  
 Deuteroprisma 1, 14.  
 Deuteropyramide 1, 14.  
 Deutojoduret. Hydrarg. 2, 518.  
 Dhouah 2, 53.  
 Diabolus metall. 2, 610.  
 Dialysator 1, 680.  
 Diamant 1, 689.  
 — spath 2, 280.  
 Diarsenite 1, 557.  
 Dichtigkeit der Körper 1, 43.  
 Dihydroammoniumphosphat 2, 177.  
 Dikaliumhydroorthoarsenat 2, 60.  
 Dilatometer 1, 25.  
 Dimercuriammonium - Quecksilberchlorid 2, 513.  
 Dimorphismus 1, 22.  
 Diphosphorsäure 1, 523.  
 Dischwefelsäure 1, 392.  
 Disulfarsenite 1, 569.  
 Dithionate 1, 414.  
 Dithionige Säure 1, 413.  
 Dithionsäure 1, 413.  
 Dolomit 2, 218. 312.  
 Doppelsalze 1, 182.  
 Doppelspath, island. 2, 260.  
 Dornstein 2, 90.  
 Dower'sches Pulver 2, 51.  
 Draco 2, 505.

Draco mitigatus 2, 498.  
 Drehung, specif. 1, 98.  
 Drummond'sches Licht 1, 304.  
 Dünnschein 2, 547.  
 Dulong - Petit'sches Gesetz 1, 133.

## E.

Eau de Javelle 2, 41.  
 Eau de Labarraque 2, 100.  
 Eigenschaften, chem. 1, 2.  
 —, phys. 1, 2.  
 Eis 1, 309.  
 — maschine 1, 311.  
 Eisen 2, 630.  
 —, Bestimmung 2, 651.  
 —, Erkennung 2, 649.  
 —, Grau- 2, 640.  
 —, Guss- 2, 636.  
 —, Roh- 2, 636, 637.  
 —, Schmiede- 2, 636.  
 —, Spiegel- 2, 640.  
 —, Weiss- 2, 640.  
 Eisen, gepulvertes 2, 647.  
 —, passives 2, 658.  
 —, reductirtes 2, 647.  
 —, reines 2, 646.  
 Eisenalaun 2, 708.  
 —, Ammonium- 2, 709.  
 Eisenalbuminat 2, 690.  
 — amalgam 2, 658.  
 — arsenid 2, 657.  
 — bromid 2, 669.  
 — bromür 2, 669.  
 — chlorid 2, 663.  
 — chlorid, kryst. 2, 663.  
 — chlorid-Ammon. 2, 663.  
 — chloridlösung 2, 665.  
 — —, basische 2, 665.  
 — —, weingeist. 2, 665.  
 — chlorür 2, 659.  
 — chlorür, kryst. 2, 659.  
 — chlorür-Ammon. 2, 659.  
 — chlorürlösung 2, 661.  
 — chlorürtinctur 2, 661.  
 — —, äth. 2, 661.  
 — disulfid 2, 716.  
 — doppelchloride 2, 666.  
 — erze. Probiren 2, 636.  
 — glanz 2, 632; 685.  
 — glimmer 2, 632.  
 — glycerinat 2, 690.  
 — hammerschlag 2, 690.  
 — hydroxyde 2, 685.  
 — hydroxyd, lösl. 2, 687.

- Eisenhydroxyd, dialys. 2, 687.  
 — hydroxydul 2, 682.  
 — hydroxyduloxyd 2, 691.  
 — jodür 2, 667.  
 — jodür, kryst. 2, 668.  
 — jodür, zuckerhalt. 2, 668.  
 — meteoriten 2, 631.  
 — mohl 2, 682.  
 — monoxyd 2, 682.  
 — monosulfid 2, 715.  
 — nitrid 2, 657.  
 — ocher 2, 633.  
 — oxychloride 2, 665.  
 — oxyd 2, 683.  
 — oxydhydrat 2, 686.  
 — oxydul 2, 682.  
 — —, schwarz. 2, 682.  
 — oxyduloxyd 2, 681.  
 — oxydsaccharat 2, 688.  
 — phosphid 2, 658.  
 — rahm 2, 632.  
 — säure 2, 681.  
 — safran 2, 684.  
 — salmiak 2, 170.  
 — schwamm 2, 646.  
 — schwarz 1, 597.  
 — sesquioxid 2, 683.  
 — sesquisulfid 2, 716.  
 — sulfid 2, 716.  
 — sulfür 2, 715.  
 — syrup 2, 689.  
 — vitriol 2, 693.  
 — vitriol, gefällt. 2, 697.  
 — zucker 2, 688.  
 Eisenoxydammonsulfat 2, 709.  
 Eisenoxydarsenit, bas. 2, 687.  
 — chromat 2, 763.  
 — kaliumsulf. 2, 708.  
 — nitrat 2, 709.  
 — salze 2, 692, 705.  
 — phosphate 2, 710.  
 — pyrophosphat 2, 711.  
 — pyrophosph. m. Ammoniumcitrat 2, 713.  
 — sulfat 2, 705.  
 — —, bas. 2, 707.  
 — —, wasserfr. 2, 707.  
 — wasserhalt. 2, 707.  
 Eisenoxydpyrophosphorsaures 2, 711.  
 —, schwefelsaur. 2, 705.  
 —, — flüssig. 2, 706.  
 Eisenoxydulammonsulfat 2, 699.  
 — carbonat 2, 702.  
 Eisenoxydulcarb. wasserh. 2, 702.  
 — chromit 2, 758.  
 — dihydrophosphat 2, 700.  
 — hydrophosphat 2, 700.  
 — phosphate 2, 700.  
 — salze 2, 692.  
 — sulfat 2, 692.  
 — sulfat, wasserfreies 2, 698.  
 Eisenoxydul, kohlenzuckerhaltiges 2, 703.  
 —, phosphors. 2, 700.  
 —, schwefels. 2, 692.  
 —, — entw. 2, 698.  
 —, — reines 2, 695.  
 Electuar. graphit. 1, 693.  
 Elementaranalyse 1, 704.  
 Elemente, chemische 1, 4, 116.  
 —, elektronegat. 1, 121.  
 —, elektropositiv. 1, 121.  
 —, galvanische 1, 110.  
 —, Gruppierung 1, 189.  
 Elementaradical 1, 152.  
 Elfenbein, gebrannt. 1, 700.  
 Elektrizität 1, 100.  
 —, galvanische 1, 107.  
 —, erregung 1, 114.  
 Elektrische Spannungsreihe 1, 119.  
 Elektrischer Funken 1, 102.  
 — Strom 1, 106.  
 Elektrisirmaschine 1, 103.  
 Elektrochem. Theorie 1, 118.  
 Elektrolyse 1, 121.  
 — chem. Verb. 1, 184.  
 Elektrophor 1, 102.  
 Elektrum 2, 765.  
 Embolith 2, 461.  
 Empl. album coctum 2, 430.  
 — cerussae 2, 430.  
 — graphitae 1, 693.  
 — hydrarg. 2, 494.  
 — mercuriale 2, 494.  
 Englisches 2, 685.  
 Epsom-Salz 2, 319.  
 Erstarrungspunkt 1, 7.  
 —, Bestimmung 1, 31.  
 Eudiometer 1, 199, 282.  
 F.  
 Farbe d. Körper 1, 87.  
 Farbenbild, prism. 1, 71.  
 Faserkohle 1, 769.  
 Feineisen 2, 641.  
 Feinsilber 2, 444.  
 Ferriammoniumsulfat 2, 709.  
 — bromid 2, 669.  
 — chlorid 2, 663.  
 — chromat 2, 763.  
 — cyan 2, 670.  
 — cyanide 2, 670.  
 — cyankalium 2, 676.  
 — cyansalze 2, 670.  
 — cyanwasserstoffsäure 2, 677.  
 — ferrocyanür 2, 677.  
 — kaliumsulfat 2, 708.  
 — nitrat 2, 709.  
 — oxyd 2, 683.  
 — phosphat 2, 710.  
 — pyrophosphat 2, 711.  
 — salze 2, 692, 705.  
 — sulfat 2, 705.  
 Ferrobromid 2, 669.  
 — carbonat 2, 702.  
 — chlorid 2, 659.  
 — cyan 2, 670.  
 — cyanide 2, 670.  
 — cyankalium 2, 671.  
 — cyansalze 2, 670.  
 — cyanüre 2, 670.  
 — cyanwasserstoffsäure 2, 675.  
 — ferricyanid 2, 677.  
 — jodid 2, 667.  
 — oxyd 2, 682.  
 — phosphat 2, 700.  
 — salze 2, 692.  
 — sulfat 2, 692.  
 Ferro-Kaliumcyanat. 2, 671.  
 Ferrum 2, 630.  
 — alkoholisiert. 2, 647.  
 — carb. sacch. 2, 703.  
 — chlorat. 2, 660.  
 — hydricum 2, 686.  
 — hydrogen. reduct. 2, 647.  
 — jodatum 2, 667.  
 — — sacch. 2, 668.  
 — muriatic. oxydat. 2, 663.  
 — — oxydulat. 2, 660.  
 — oxyd. dialysat. 2, 687.  
 — — fuscum 2, 686, 703.  
 — — rubrum 2, 684.  
 — — sacchar. sol. 2, 688.  
 — oxydulato - oxydatum 2, 691.  
 — oxydulat. nigrum 2, 682.

Ferrum oxysulfurat. c.  
 magnes. 2, 716.  
 — pulverat. 2, 647.  
 — phosphoric. 2, 701.  
 — pyrophosph. 2, 711.  
 — — c. Amm. citric. 2,  
 713.  
 — reductum 2, 647.  
 — sesquichlorat. 2, 663.  
 — sulfurat. 2, 715.  
 — sulfuric. crud. 2, 693.  
 — — oxydulat. ammo-  
 niat. 2, 709.  
 — sulf. pur. 2, 695.  
 — — sicc. 2, 698.  
 Feuerluft 1, 275.  
 Fischbein, weisses 2,  
 261.  
 Flamme 1, 294.  
 —, Gas- 1, 295.  
 —, Kerzen- 1, 295.  
 Flammofenstahl 2, 645.  
 Flächenmass 1, 42.  
 Flores sulfuris 1, 366.  
 — — loti 1, 367.  
 — zinci 2, 354.  
 Flüssigkeit, Wickershei-  
 mer'sche 2, 295.  
 Fluor 1, 269.  
 —, Erkennung 1, 273.  
 Fluorantimon 1, 617.  
 — arsen 1, 549.  
 — bor 1, 659.  
 — borwasserstoff 1, 659.  
 — calcium 2, 229.  
 — silicium 1, 672.  
 — wasserstoff 1, 271.  
 Fluorescenz 1, 88.  
 Flusseisen 2, 641.  
 — säure 1, 272.  
 — —, Bestimmung 1,  
 274.  
 — —, Erkennung 1,  
 273.  
 — spath 2, 219, 229.  
 — stahl 2, 643.  
 — wasser 1, 302.  
 Formeln. chem. 1, 157.  
 —, empyrische 1, 157.  
 —, rationelle 1, 158.  
 —, Structur- 1, 164.  
 —, typische 1, 158.  
 Fowler'sche Tropfen 2,  
 60.  
 Fraunhofer'sche Linien  
 1, 83.  
 Frischblei 2, 391.  
 — stahl 2, 643, 644.  
 Froschlaichpflaster 2, 430.

## G.

Gaarkupfer 2, 547.  
 Gärbstahl 2, 643.  
 Galitzenstein, blauer 2,  
 575.  
 —, weisser 2, 362.  
 Galmei 2, 331.  
 Galvanischer Strom 1,  
 107.  
 Galvanismus 1, 100.  
 Gasspectrum 1, 72.  
 — umkehren 1, 82.  
 Gay-Lussac's Gesetz 1,  
 124.  
 Gay-Lussit 2, 218.  
 Gefrierpunkt 1, 31.  
 Gegenmittel bei Arsen-  
 vergiftung 1, 555.  
 Geissler'sche Röhren 1,  
 80.  
 Gelbbleierz 2, 383.  
 Gelbguss 2, 561.  
 Gerichtl. Untersuchung  
 1, 571.  
 Gesamthärte des Was-  
 sers 1, 322.  
 Geschwefeltes Leinöl 1,  
 373.  
 Gewicht 1, 37.  
 —, absolut. 1, 37.  
 —, specif. 1, 43.  
 Gewichte 1, 40.  
 Glanze 1, 353.  
 Glanzkobalt 1, 540.  
 — kohle 1, 695.  
 Glaselektricität 1, 100.  
 Glaskopf 2, 632, 685.  
 Glaubersalz 2, 104.  
 Gleichgewicht 1, 38.  
 Glimmer 1, 671.  
 Glockenmetall 2, 561.  
 Göthit 2, 685.  
 Gold 2, 764.  
 —, Bestimmung 2, 771.  
 —, Erkennung 2, 771.  
 —, Scheidung 2, 768.  
 —, grünes 2, 774.  
 —, Nürnberger 2, 774.  
 —, reines 2, 769.  
 —, weisses 2, 780.  
 Goldamalgam 2, 774.  
 — bromid 2, 777.  
 — bromür 2, 777.  
 — bronze 2, 771.  
 — chlorid 2, 775.  
 — chlorür 2, 775.  
 — chlorürchlorid 2, 775.  
 — cyanid 2, 778.  
 — cyanür 2, 777.  
 — dibromid 2, 777.

Goldchlorid 2, 775.  
 — disulfid 2, 780.  
 — glätte 2, 410.  
 — hydroxyd 2, 779.  
 — jodid 2, 777.  
 — jodür 2, 777.  
 — legierungen 2, 774.  
 — loth 2, 774.  
 — oxyd 2, 779.  
 — oxydkali 2, 780.  
 — oxydul 2, 778.  
 — phosphid 2, 773.  
 — purpur, Cassius' 2,  
 615.  
 — säure 2, 779.  
 — schwamm 2, 770.  
 — schwefel 1, 645.  
 — sulfid 2, 780.  
 — sulfür 2, 780.  
 — superoxyd 2, 779.  
 — tetroxyd 2, 779.  
 — trisulfid 2, 780.  
 — verbindungen 2, 773.  
 Gradirwerke 2, 90.  
 Gramm 1, 41.  
 Granat 1, 672, 681; 2,  
 296.  
 Graphit 1, 690.  
 — latwerge 1, 693.  
 — mohr 1, 693.  
 — pflaster 1, 693.  
 — säure 1, 693.  
 — salbe 1, 694.  
 Graueisen 2, 640.  
 Grauspiessglanzerz 1,  
 353, 591, 629.  
 Grünbleierz 1, 484; 2,  
 383.  
 Grüner Vitriol 2, 693.  
 Grünspan, edler 2, 585.  
 Grundirsalz 2, 628.  
 Grundwasser 1, 298.  
 Gruppierung d. Elemente  
 1, 189.  
 — chem. Verb. 1, 189.  
 Grenzwinkel f. Licht 1,  
 69.  
 Guajactinctur, ammon. 1,  
 445.  
 Guignet's Grün 2, 753.  
 Gusstahl 2, 643.  
 Gyps 2, 218, 250.  
 —, gebrannter 2, 249.  
 —, todt gebrannt. 2, 250.  
 — wasser 2, 251.  
 Gypsum spathos. 2, 186.  
 — ustum 2, 249.

## H.

Häematit 2, 632.  
 Härte d. Wassers 1, 322.



Härtegrade des Wassers 1, 323.  
Haidingerit 1, 540.  
Halbbleisulfid 2, 430.  
Halbmetalle 2, 2.  
Halogene 1, 219.  
Haloidsalze 1, 176.  
— säuren 1, 170.  
Halyle 1, 219.  
Hamburger Weiss 2, 428.  
Harzelektricität 1, 100.  
Hauërit 2, 742.  
Hausmannit 2, 718, 729.  
Hemidoma 1, 18.  
Hemipyramide 1, 18.  
Henry - Dalton's Gesetz 1, 9.  
Hepar antimon. 1, 636.  
— sulfuris calcar. 2, 265.  
— — kalinum 2, 79.  
— — volatile 2, 185.  
Hexaëder 1, 12.  
Hirschhornsalz 2, 180, 182.  
Höllenstein 2, 468.  
— salpeterh. 2, 474.  
Hohlmaass 1, 42.  
Holland. Weiss 2, 428.  
Holzasche 2, 65.  
Holzkohle 1, 698.  
Homberg's Phosphor 2, 227.  
— Sedativsalz 1, 660.  
Hornblei 2, 402.  
Hornblende 2, 302.  
Hydrargyrum 2, 478.  
Hydrarg. amid. bichlor. 2, 511.  
— ammon. mur. 2, 511.  
— bichlorat. corros. 2, 505.  
— bijodat. rubr. 2, 518.  
— chlorat. mite 2, 498.  
— — vap. par. 2, 501.  
— depuratum 2, 485.  
— jodat. flav. 2, 516.  
— nitric. oxydul. 2, 532.  
— oxydat. 2, 525.  
— — via hum. par. 2, 526.  
— — rubrum 2, 525.  
— oxydul. nigr. 2, 532.  
— präcip. alb. 2, 511.  
— stibiat. sulf. 2, 543.  
— sulfurat. nigr. 2, 512.  
— — rubr. 2, 537.  
Hydroarsenate 1, 562.  
— carbonate 1, 727.  
— metaantimon. 1, 626.  
— orthophosphate 1, 521.

Hydrophosphate 1, 521.  
— phosphite 1, 508.  
— pyrophosph. 1, 524.  
— schweflige Säure 1, 412.  
— sulfate 1, 406.  
— sulfide 1, 174.  
— sulfite 1, 387.  
— tellurate 1, 423.  
— tellurite 1, 423.  
Hydrogenium 1, 191.  
—, Graham's 1, 200.  
Hydroxyde 1, 174.  
Hydroxydule 1, 175.  
Hydroxylamin 1, 454.  
Hyperoxyde 1, 297.  
Hypobromite 1, 348.  
— chlorite 1, 345.  
— phosphite 1, 507.  
— schweflige Säure 1, 412.

## J.

Jaspis 1, 679.  
Jaune brillante 2, 430.  
Infusorienerde 1, 679.  
Insolation 1, 88.  
Jod 1, 233.  
—, Bestimmung 1, 244.  
—, Erkennung 1, 244.  
Jodammonium 2, 171.  
— antimon 1, 616.  
— arsen 1, 549.  
— barium 2, 197.  
— blei 2, 404.  
— calcium 2, 229.  
— chlorid 1, 253.  
— chlorür 1, 253.  
— cyan 1, 753.  
— kalium 2, 15.  
— — salbe 2, 26.  
— magnesium 2, 314.  
— natrium 2, 94.  
— pentachlorid 1, 254.  
— pentafluorid 1, 275.  
— pentoxyd 1, 349.  
— säure 1, 349.  
— säureanhydrid 1, 349.  
— schwefel 1, 383.  
— silber 1, 459.  
— silicium 1, 676.  
— stückstoff 1, 451.  
— tinctur 1, 244.  
— tinctur, entfärbte 2, 113.  
— wasserstoff 1, 248.  
— wasserstoffs. 1, 250.  
— —, Bestimmung 1, 253.  
— —, Erkennung 1, 252.

Jodzink 2, 352.  
Jodargyrit 2, 438, 459.  
Jodate 1, 350.  
Jodide 1, 252.  
Jodüre 1, 252.  
Joujougold 2, 774.  
Isocyansäure 1, 753.  
Isolatoren 1, 100.  
Isomerie 1, 165.  
Isomorphismus 1, 22.  
Judengold 2, 629.  
Jungfernblei 2, 387.  
Jungfernschwefel 1, 356.

## K.

Kainit 2, 7, 47, 303.  
Kältemischungen 1, 309.  
Kali 2, 36.  
Kali bicarbon. 2, 74.  
— Borussic. 2, 671.  
— carb. crud. 2, 64.  
— — e cin. clav. 2, 67.  
— — purum 2, 69.  
— — e tart. 2, 69.  
— causticum fus. 2, 38.  
— chloricum 2, 42.  
— hydricum fus. 2, 38.  
— — sicc. 2, 38.  
— hydrobromic. 2, 27.  
— hydrocyanic. 2, 31.  
— hydrojodic. 2, 15.  
— hypermangan. 2, 740.  
— hypochloros. 2, 41.  
— muriat. oxyg. 2, 42.  
— nitricum 2, 52.  
— oxymuriat. 2, 42.  
— stibicum 2, 62.  
— stibiosi-stib. 2, 62.  
— sulfuric. 2, 47.  
— zooticum 2, 671.  
Kalialaun 2, 287.  
— hydrat 2, 36.  
— hydroxyd 2, 36.  
— lauge 2, 37.  
— salpeter 1, 461; 2, 52.  
—, Bestimmung 2, 57.  
—, Erkennung 2, 57.  
— schwefelleber 2, 81.  
— tinctur 2, 39.  
Kalium 2, 6.  
—, Bestimmung 2, 11.  
—, Erkennung 2, 10.  
Kalium bromat. 2, 27.  
— chlorat. 2, 12.  
— cyanat. 2, 31.  
— ferricyanat. 2, 676.  
— ferrocyanat. 2, 671.  
— jodat. 2, 15.  
— rhodanat. 2, 35.

Kalium sulfurat. 2, 81.  
 — — ad baln. 2, 79.  
 Kalium, antimon. 2, 61.  
 —, arsenigs. 2, 59.  
 —, arsens. 2, 61.  
 —, blausaur. 2, 671.  
 —, bromsaur. 2, 46.  
 —, chlorsaur. 2, 42.  
 —, jodsaur. 2, 46.  
 —, kohlsens. 2, 63.  
 —, kohlsens. doppelt 2, 74.  
 —, — gereinig. 2, 67.  
 —, — reines 2, 69.  
 —, — rohes 2, 64.  
 —, salpeters. 2, 52.  
 —, salpetrigs. 2, 51.  
 —, schwefels. 2, 47.  
 —, — saur. 2, 49.  
 —, unterchlorigs. 2, 41.  
 —, zinnsaur. 2, 627.  
 Kaliumalun 2, 287.  
 — aluminat. 2, 281.  
 — amid 2, 12.  
 — antimonat. 2, 61.  
 — arsenat 2, 61.  
 — arsenit 2, 59.  
 — aurisulfat 2, 780.  
 — aurisulfid 2, 780.  
 — bromat 2, 46.  
 — bromid 2, 27.  
 — cadmiumjodid 2, 377.  
 — carbonat 2, 63.  
 — carb. ger. 2, 67.  
 — — reines 2, 69.  
 — — rohes 2, 64.  
 — chlorat 2, 42.  
 — chlorid 2, 12.  
 — chlorochrom. 2, 761.  
 — chromalaun 2, 757.  
 — chromat 2, 759.  
 — cyanat 2, 35.  
 — cyanid 2, 31.  
 — dichromat. 2, 759.  
 — dihydrochrom. 2, 61.  
 — dihydroorthoarsenit 2, 59.  
 — dinitrodichromat 2, 762.  
 — dioxyd 2, 41.  
 — disulfat 2, 50.  
 — eisenalaun 2, 708.  
 — eisenoxydulsulfat 2, 699.  
 — ferrat 2, 681.  
 — ferrichlorid 2, 666.  
 — ferricyanid 2, 676.  
 — ferri ferrocyanür 2, 678.  
 — ferrocyanür 2, 670.  
 — ferroferricyanid 2, 678.

Kaliumferroferrocyanür 2, 678.  
 — goldchlorid 2, 776.  
 — goldcyanid 2, 778.  
 — goldcyanür 2, 778.  
 — hydroarsenat 2, 61.  
 — hydrocarbonat 2, 74.  
 — hydrogenid 2, 11.  
 — hydrometaantimonat, 2, 62.  
 — hydropyrosulfat 2, 50.  
 — hydrosulfat 2, 49.  
 — hydrosulfid 2, 77.  
 — hydroxyd 2, 36.  
 — hypochlorit 2, 41.  
 — jodat 2, 46.  
 — jodid 2, 15.  
 — magnesiumsulf. 2, 48.  
 — manganat 2, 739.  
 — metaantimonat 2, 62.  
 — metaarsenit 2, 59.  
 — metasilicat 2, 63.  
 — nitrat 2, 52.  
 — nitrid 2, 12.  
 — nitrit 2, 51.  
 — nitrodichrom. 2, 762.  
 — oxyd 2, 36.  
 — pentasulfid 2, 78.  
 — permanganat 2, 740.  
 — platinchlorid 2, 790.  
 — plumbat 2, 415.  
 — pyrosulfat 2, 50.  
 — quecksilberchlorid 2, 510.  
 — quecksilberjod. 2, 519.  
 — rhodanat 2, 35.  
 — silbercyanid 2, 462.  
 — silberjodid 2, 460.  
 — silicat 2, 63.  
 — stannat 2, 627.  
 — sulfantimonat 1, 645.  
 — sulfantimonit 1, 636.  
 — sulfat 2, 47.  
 — sulfid 2, 77.  
 — sulfhydrat 2, 77.  
 — sulfocyanat 2, 35.  
 — sulfuret 2, 77.  
 — tetrachromat 2, 761.  
 — tetrasilicat 2, 63.  
 — tetrasulfid 2, 78.  
 — tetroxyd 2, 41.  
 — trichromat 2, 761.  
 — trihydrodiarsenit 2, 59.  
 — trioxyd 2, 41.  
 — trisulfid 2, 78.  
 Kalk 2, 230.  
 —, fetter 2, 234.  
 —, gebrannter 2, 230.  
 —, gelöschter 2, 233.  
 —, magerer 2, 234.  
 —, todt gebrannt 2, 232.

Kalkblau 2, 572.  
 — brei 2, 234.  
 — schwefelleber 2, 265.  
 — sinter 2, 260.  
 — spath 2, 218, 260.  
 — spiessglanzleber 2, 265.  
 — tuff 2, 260.  
 — wasser 2, 234.  
 Kalmee 2, 53.  
 Kammkies 2, 633, 716.  
 Kanonenmetall 2, 561.  
 Kaolin 2, 269.  
 Karatirung 2, 774.  
 Karstenit 2, 248.  
 Karthäuserpulver 1, 639.  
 Kaufzink 2, 383.  
 Kehrsalpeter 1, 461.  
 Kelp 1, 238; 2, 130.  
 Kermes minerale 1, 639.  
 Kermes, oxydfreier 1, 643.  
 —, oxydhaltiger 1, 643.  
 Kienmayer's Amalgam 1, 104; 2, 347, 497.  
 Kiese 1, 353.  
 Kiesel 1, 669.  
 — erde, amorphe 1, 671.  
 — —, kryst. 1, 670.  
 — —, Bestimmung 1, 686.  
 — —, Erkennung 1, 682.  
 — feuchtigkeit 2, 63.  
 — fluorid 1, 677.  
 — fluorwasserstoffsäure 1, 677.  
 — galmei 2, 333.  
 — guhr 1, 671.  
 — säure 1, 679.  
 — säureanhydrid 1, 678.  
 — zinkerz 2, 333.  
 Kieserit 1, 353; 2, 48, 303.  
 Kinderpulver 2, 330.  
 Kirschlorbeerwasser 1, 747.  
 Klinodiagonale 1, 17.  
 Klinodoma 1, 18.  
 Knallgas 1, 304.  
 Knallgold 2, 779.  
 Knallpulver 2, 465.  
 Knallsilber 2, 465.  
 Knochenasche 1, 487.  
 Knochenbestandtheile 1, 485.  
 — kohle 1, 700.  
 — —, gerein. 1, 702.  
 Kobaltblüthe 1, 540.  
 Kochsalz 2, 88.  
 Köcksilber 2, 479.  
 Königsgelb 2, 410.

Königswasser 1, 481.  
 Kohle 1, 694.  
 —, amorphe 2, 697.  
 Kohlenoxyd 1, 722.  
 —, Bestimmung 1, 728.  
 —, Erkennung 1, 728.  
 Kohlenoxychlorid 1, 721.  
 Kohlenoxyd 1, 718.  
 Kohlenoxysulfid 1, 721.  
 Kohlensäure 1, 727.  
 Kohlenstoff 1, 687.  
 —, all. Modific. 1, 689.  
 —, Bestimmung 1, 704.  
 —, Erkennung 1, 703.  
 Kohlenstoffsilber 2, 456.  
 — sulfid 1, 734.  
 Kohlenwasserstoffe 1, 716.  
 Koprolithe 2, 254.  
 Korallen, rothe 2, 261.  
 Korzinn 2, 612.  
 Korund 2, 269.  
 Kreide 2, 218.  
 Kremser Weiss 2, 428.  
 Krystall 1, 11.  
 Krystalle, hemiëdr. 1, 20.  
 —, holoëdr. 1, 20.  
 Krystallformen 1, 12.  
 — systeme 1, 12.  
 — wasser 1, 183.  
 Krystallographie 1, 11.  
 Krystalloide 1, 680.  
 Kryolith 2, 97, 139, 272.  
 Kunstbronze 2, 561.  
 Kupfer 2, 543.  
 —, Bestimmung 2, 556.  
 —, Erkennung 2, 554.  
 —, reines 2, 552.  
 —, arsenigs. 2, 584.  
 —, kohlens. 2, 584.  
 —, — basisch. 2, 585.  
 —, salpeters. 2, 583.  
 —, schwefels. 2, 573.  
 Kupferarsenid 2, 560.  
 — arsenit 2, 584.  
 — blüthe 2, 566.  
 — bromid 2, 564.  
 — bromid-Ammon. 2, 565.  
 — bromür 2, 564.  
 — carbonat 2, 584.  
 — carb., basisch. 2, 585.  
 — chlorid 2, 563.  
 — chloride, basische 2, 563.  
 — chlörür 2, 562.  
 — chlörür-Ammon. 2, 563.  
 — chlörür-Wasserstoff-chlorid 2, 563.  
 — chlörür-Ammonium-chlorid 2, 563.

Kupfercyanid 2, 565.  
 — cyanür 2, 565.  
 — dioxyd 2, 572.  
 — glanz 2, 586.  
 — hammerschlag 2, 566.  
 — hydrid 2, 562.  
 — hydroxyd 2, 571.  
 — hydroxydul 2, 568.  
 — indig 2, 587.  
 — jodür 2, 565.  
 — jodür-Ammon. 2, 565.  
 — kies 2, 544, 586.  
 — lasur 2, 544, 584.  
 — legirungen 2, 560.  
 — nickel 1, 484.  
 — nitrat 2, 583.  
 — nitrat, basisches 2, 580.  
 — nitrat-Ammon. 2, 584.  
 — oxychloride 2, 563.  
 — oxyd 2, 568.  
 — oxydsalze 2, 572.  
 — —, basische 2, 573.  
 — oxyd-Ammoniak 2, 571.  
 — oxydul 2, 566.  
 — oxydulsalze 2, 572.  
 — oxydul-Ammon. 2, 568.  
 — oxyduloxyd 2, 569.  
 — phosphid 2, 560.  
 — pulver 2, 553.  
 — quadrantoxyd 2, 566.  
 — rhodanid 2, 565.  
 — rhodanür 2, 565.  
 — rost 2, 585.  
 — schuppen 2, 566.  
 — schwärze 2, 568.  
 — suboxyd 2, 566.  
 — sulfat 2, 573.  
 — sulfate, basische 2, 580.  
 — sulfid 2, 587.  
 — sulfocyanat 2, 565.  
 — sulfür 2, 586.  
 — sulfuret 2, 586.  
 — superoxyd 2, 572.  
 — supersulfidammon. 2, 570.  
 — tetrantoxyd 2, 566.  
 — vitriol 2, 574.  
 — —, roher 2, 575.  
 — —, reiner 2, 577.  
 — wasserstoff 2, 562.

# L.

Labrador 1, 671.  
 Lac sulfuris 1, 368.  
 Lachgas 1, 451.  
 Längenmaass 1, 42.  
 Lagonit 1, 656.  
 Landolf's Aetzpaste 2, 351.  
 Lapis calaminaris 2, 331.  
 — caust. chirurg. 2, 38.

Lapis divinus 2, 582.  
 — infernalis 2, 468.  
 — — nitrat. 2, 474.  
 — lazuli 2, 297.  
 — solaris 2, 186.  
 Larderellit 1, 656.  
 Lasurstein 2, 297.  
 Laugensalz, fixes 2, 6, 64.  
 —, flüchtiges 2, 6, 180.  
 —, mineral. 2, 64.  
 —, vegetab. 2, 64.  
 Leadhillit 2, 383.  
 Lebensluft 1, 275.  
 Lebendige Kraft 1, 5.  
 Legirungen 2, 3.  
 Leiter d. Elektr. 1, 100.  
 Letternmetall 1, 597; 2, 401.  
 Leuchtstein, bologneser 2, 186.  
 —, bononisch. 2, 186.  
 Leukon 1, 676.  
 Licht 1, 66.  
 —, Absorption 1, 84.  
 —, Brechung 1, 68.  
 —, Dispersion 1, 71.  
 —, Polarisation 1, 89.  
 —, Reflexion 1, 86.  
 Lichtäther 1, 66.  
 Lichtstrahl 1, 67.  
 —, circ. polar. 1, 93.  
 —, lin. polar. 1, 93.  
 —, polarisirt. 1, 89.  
 Lichtenberg's Metall 2, 595.  
 Lignite 1, 695.  
 Limatura mart. 2, 647.  
 — stanni 2, 617.  
 Limnit 2, 685.  
 Limonit 2, 633.  
 Linienspectrum 1, 72.  
 Liquor ammonii anis. 1, 444.  
 — — carb. 2, 181.  
 — — carb. pyro-oleos. 2, 182.  
 — — caust. 1, 437.  
 — — spirit. 1, 445.  
 — anodyn. mart. 2, 661.  
 — antimiasm. Köchl. 2, 564.  
 — Bellostii 2, 532.  
 — cupri ammon. mur. 2, 564.  
 — ferri chlorati 2, 661.  
 — ferri mur. oxydati 2, 665.  
 — ferri mur. oxydul. 2, 661.  
 — ferri sesquichlorat. 2, 665.

Liquor ferri sulf. oxydati 2, 706.  
 — hydrarg. bichlor. c. sale ammon. 2, 510.  
 — hydrarg. nitr. oxydat. 2, 536.  
 — — oxydul. 2, 532.  
 — kali-arsenicos. 2, 60.  
 — — carbon. 2, 70.  
 — — caust. 1, 37.  
 — natri caust. 2, 96.  
 — — chlorat. 2, 100.  
 — — hypochloros. 2, 100.  
 — silicus 2, 63.  
 — stibii chlor. 1, 607.  
 — superjodür. arsen. 1, 549.  
 Lithargyrum 2, 409.  
 Lithion 2, 155.  
 —, kohleus. 2, 156.  
 Lithionhydrat 2, 155.  
 Lithium 2, 150.  
 —, Bestimmung 2, 153.  
 —, Erkennung 2, 152.  
 Lithium carbonic. 2, 156.  
 —, kohleus. 2, 156.  
 Lithiumcarbonat 2, 156.  
 — chlorid 2, 154.  
 — hydrosulfid 2, 159.  
 — hydroxyd 2, 155.  
 — nitrat 2, 159.  
 — oxyd 2, 155.  
 — sulfat 2, 159.  
 — sulfid 2, 159.  
 Lixivium caust. 2, 37.  
 Lösungen 1, 8.  
 Luft, atmosphärische 1, 276.  
 —, fixe 1, 722.  
 —, mephitische 1, 424.  
 —, phlogistische 1, 424.  
 —, verdorbene 1, 424.  
 Lustgas, 1, 451.

## M.

Macquer's Doppelsalz 2, 61.  
 — Mittelsalz 2, 61.  
 Magisterium bismuthi 2, 603.  
 — plumbi 2, 402.  
 Magnesia 2, 301, 314.  
 —, gebrannte 2, 315.  
 —, weisse 2, 327.  
 Magnesia alba 2, 327.  
 — sulf. 2, 318.  
 — — sicc. 2, 323.  
 — usta 2, 315.  
 Magnesiahydrat 2, 316.  
 Magnesit 2, 302, 325.

Magnesium 2, 301.  
 —, Bestimmung 2, 306.  
 —, Erkennung 2, 303.  
 —, kohleus. 2, 325.  
 —, schwefels. 2, 317.  
 Magnesiumbromid 2, 314.  
 — carbonat 2, 325.  
 — carb., wasserhalt. basisches 2, 326.  
 — carbonathydrat 2, 326.  
 — chlorid 2, 310.  
 — — alkoholat. 2, 313.  
 — — basisch. 2, 313.  
 — — methylat. 2, 313.  
 — —, wasserh. 2, 312.  
 — chromit 2, 758.  
 — goldchlorid 2, 776.  
 — hydrocarb. 2, 329.  
 — hydrosulfat 2, 322.  
 — hydrosulfid 2, 331.  
 — hydroxyd 2, 316.  
 — jodid 2, 314.  
 — oxychlorid 2, 313.  
 — oxyd 2, 314.  
 — sulfid 2, 330.  
 Magnetisenstein 2, 632, 690.  
 Magnetkies 2, 634.  
 Magnium 2, 301.  
 Magnus' Salz 2, 792.  
 Makrodiagonale 1, 16.  
 — doma 1, 17.  
 — pyramide 1, 16.  
 Malaccazinn 2, 612.  
 Malachit 2, 544, 584.  
 Malleus metallor. 2, 505.  
 Mangan 2, 717.  
 —, Bestimmung 2, 723.  
 —, Erkennung 2, 721.  
 Manganblende 2, 719, 742.  
 — bromür 2, 727.  
 — chlorid 2, 727.  
 — chlorür 2, 725.  
 — dioxyd 2, 730.  
 — fluorür 2, 727.  
 — heptoxyd 2, 736.  
 — hydroxyd 2, 728.  
 — hydroxydul 2, 728.  
 — jodür 2, 727.  
 — legirungen 2, 724.  
 — oxyd 2, 728.  
 — —, rothes 2, 729.  
 — oxydul 2, 728.  
 — oxyduloxyd 2, 729.  
 — säure 2, 735.  
 — spath 2, 718, 729, 738.  
 — sulfid 2, 742.  
 — sulfür 2, 742.

Mangansuperhydroxyd 2, 735.  
 — superoxyd 2, 730.  
 — tetrachlorid 2, 727.  
 — tetrafluorid 2, 727.  
 Manganate 2, 735, 739.  
 Manganesium 2, 718.  
 Manganichlorid 2, 727.  
 Manganhydroxyd 2, 729.  
 Manganioxyd 2, 728.  
 Manganisalze 2, 736.  
 Manganit 2, 718.  
 Manganite 2, 736, 739.  
 Manganochlorid 2, 725.  
 Manganosalze 2, 736.  
 Manganoxydsalze 2, 736.  
 Manganoxydul, salzs. 2, 725.  
 Manganoxydulcarbonat 2, 738.  
 Manganoxydulsalze 2, 736.  
 Manganoxydulsulfat 2, 737.  
 Manganum 2, 717.  
 Manna metallor. 2, 498.  
 Mariotte'sches Gesetz 1, 27.  
 Markasit 2, 633, 716.  
 Marmor 2, 218.  
 — metallic. 2, 186.  
 Marsh'scher Apparat 1, 560, 579.  
 Masse der Körper 1, 4.  
 Massicot 2, 410.  
 Mauersalpeter 1, 461.  
 Mechanische Verb. 1, 117.  
 Medulla saxorum 2, 269.  
 Meerwasser 1, 298.  
 Mennige 2, 415.  
 Mercaptane 1, 174.  
 Mercuriammoniumchlorid 2, 512.  
 Mercurichlorid 2, 505.  
 Mercuridiammoniumchlorid 2, 514.  
 Mercuridiammoniumnitrat, bas. 2, 523.  
 Mercurinitrat 2, 536.  
 —, bas. 2, 536.  
 Mercurioxyd 2, 524.  
 Mercurioxydimercuridiammoniumnitrat 2, 533.  
 Mercurisalze 2, 530, 534.  
 Mercurisulfat 2, 534.  
 Mercurisulfid 2, 537.  
 Mercurius 2, 2, 479.  
 — dulcis 2, 498.  
 — präcip. alb. 2, 511.  
 — — ruber 2, 525.



Mercurius solubil. Hahnemanni 2, 532.  
 — sublimat. corr. 2, 505.  
 — vitae 1, 612.  
 Mercurchlorid 2, 497.  
 Mercuronitrat 2, 530.  
 Mercuroxyd 2, 523.  
 Mercurosälze 2, 530.  
 Messing 2, 345, 561.  
 Metaantimonsäure 1, 626.  
 — arsenige Säure 1, 557.  
 — arsensäure 1, 561.  
 — borsäure 1, 663.  
 — eisenhydroxyd, lösl. 2, 688.  
 — kieselssäure 1, 681.  
 — phosphorsäure 1, 525.  
 — salpetersäure 1, 472.  
 — sulfarsenige S. 1, 570.  
 — sulfarsensäure 1, 571.  
 — überjodsäure 1, 351.  
 — wismuthsäure 2, 599.  
 — zinnsäure 2, 626.  
 Metaantimonate 1, 626.  
 — arsenate 1, 563.  
 — arsenite 1, 537.  
 — borate 1, 661.  
 — nitrate 1, 472.  
 — phosphate 1, 526.  
 — stannate 2, 628.  
 — sulfarsenate 1, 571.  
 — sulfarsenite 1, 569.  
 Metalle 1, 168; 2, 1.  
 —, edle 2, 1.  
 —, unedle 2, 1.  
 —, Eigenschaften 2, 3.  
 —, Gruppierung 2, 4.  
 Metalloide 1, 168.  
 Metallsafran 1, 624.  
 Metamerie 1, 165.  
 Meteorisen 2, 631.  
 Meteorite 2, 631.  
 Miargyrit 1, 591; 2, 438.  
 Milchpulver 2, 330.  
 Millon's Reagens 2, 537.  
 Mineralblau 2, 679.  
 Mineralkermes 1, 639.  
 —, oxydfr. 1, 643.  
 —, oxydhalt. 1, 643.  
 Mineralwasser 1, 301.  
 Minium 2, 415.  
 Mischungen 1, 8.  
 Misspickel 1, 540.  
 Monodiferriphosphat 2, 710.  
 Monodiferriphosphat 2, 710.  
 Mörtel 2, 236.  
 —, hydraul. 2, 236.  
 —, Luft- 2, 236.  
 —, Wasser- 2, 236.

Moleküle 1, 4.  
 Molekül 1, 123.  
 —, geschlossenes 1, 150.  
 —, offenes 1, 150.  
 Molekularformel 1, 139.  
 Molekulargewicht 1, 128.  
 —, Bestimmung 1, 129.  
 Moorkohlen 1, 695.  
 Münzgold 2, 774.  
 Muntzsilber 2, 456.  
 Münzmetall 2, 561.  
 Muschelgold 2, 771.  
 Muschelkalk 2, 218.  
 Musivgold 2, 629.

## N.

Nachweisung des Arsens 1, 587.  
 Natrium 2, 83.  
 —, Bestimmung 2, 87.  
 —, Erkennung 2, 86.  
 —, kohlenst. 2, 128.  
 —, metazinns. 2, 628.  
 —, phosphors. 2, 118.  
 —, salpeters. 2, 114.  
 —, salzsaur. 2, 88.  
 —, schwefels. 2, 103.  
 —, schweflign. 2, 102.  
 —, — saur. 2, 103.  
 —, unterchlorigs. 2, 100.  
 —, zinnsaur. 2, 627.  
 Natriumantimonit 1, 622.  
 — amid 2, 87.  
 — aurosulfat 2, 780.  
 — aurothiosulfat 2, 780.  
 — bisulfit 2, 103.  
 — bromid 2, 94.  
 — carbonat 2, 128.  
 — — entwäss. 2, 142.  
 — — kryst. 2, 130.  
 — — Bestimmung 2, 143.  
 — chlorid 2, 88.  
 — chromalaun 2, 758.  
 — dioxyd 2, 99.  
 — disulfat 2, 108.  
 — dihydroorthophosph. 2, 121.  
 — eisenoxydpyrophosphat 2, 711.  
 — eisenoxydulsulfat 2, 699.  
 — goldchlorid 2, 776.  
 — hydrocarbonat 2, 145.  
 — hydrogenid 2, 87.  
 — hydrometaantimonat 1, 627.  
 — hydrosulfat 2, 108.  
 — hydrosulfid 2, 150.  
 — hydrosulfit 2, 103.

Natriumhypochlorit 2, 100.  
 — hyposulfit 2, 109.  
 — hydroxyd 2, 95.  
 — jodid 2, 94.  
 — metaborat 2, 125.  
 — metastannat 2, 628.  
 — nitrat 2, 114.  
 — nitroprussid 2, 680.  
 — oxyd 2, 95.  
 — phosphat 2, 118.  
 — platinat 2, 792.  
 — pyroborat 2, 123.  
 — pyrophosph. 2, 122.  
 — pyrosulfat 2, 108.  
 — silicat 2, 127.  
 — stannat 2, 627.  
 — sulfantimonat 1, 647.  
 — sulfat 2, 103.  
 — sulphydrat 2, 150.  
 — sulfid 2, 149.  
 — sulfit 2, 102.  
 — sulfostannat 2, 630.  
 — sulfuret 2, 149.  
 — tetrasilicat 2, 127.  
 — tetrasulfid 2, 150.  
 — trisilicat 2, 127.  
 — zinkat 2, 359.  
 Natroborocalcit 1, 656.  
 Natron 2, 95.  
 —, borsaur., saur. 2, 123.  
 —, kohlenst. 2, 128.  
 —, — doppelt 2, 146.  
 —, — reines 2, 140.  
 —, — rohes 2, 130.  
 —, — saures 2, 146.  
 —, phosphors. 2, 122.  
 —, pyrophosphor. 2, 118.  
 —, salpeters. 2, 114.  
 —, schwefels. 2, 104.  
 —, unterschweflignsaur. 2, 109.  
 Natronhydrat 2, 95, 97.  
 — kalk 1, 430.  
 — lauge 2, 96.  
 — salpeter 2, 114.  
 — schwefelleber 2, 150.  
 — wasserglas 2, 127.  
 Natrum bicarbon. 2, 146.  
 — biborac. 2, 123.  
 — biboric. 2, 123.  
 — carb. crud. 2, 130.  
 — — pur. 2, 140.  
 — — sicc. 2, 142.  
 — muriat. 2, 88.  
 — nitric. 2, 114.  
 — phosphor. 2, 118.  
 — pyrophos. 2, 122.  
 — subsulfuros. 2, 109.  
 — sulfuric. 2, 104.  
 — — sicc. 2, 107.

Neapelgelb 2, 422.  
 Nessler's Reagens 2, 520.  
 Neubergblau 2, 572.  
 — gelb 2, 410.  
 — silber 2, 561.  
 — wiederblau 2, 572.  
 Newton's Metall 2, 595.  
 Nickelblüthe 1, 540.  
 Nicol'sches Prisma 1, 92.  
 Nichtleiter d. Elektr. 1, 100.  
 Nichts, weisses 2, 354.  
 Niello 2, 478.  
 Nihilum alb. 2, 354.  
 Nitrate 1, 471.  
 Nitrite 1, 456.  
 Nitrogenium 1, 424.  
 Nitrogen. oxydul. 1, 451.  
 Nitroprussidnatr. 2, 680.  
 Nitrosoplatinchlorid 2, 790.  
 Nitrosulfonsäure 1, 396.  
 Nitrosulfonsäureanhydrid 1, 455.  
 Nitrosylbromid 1, 455.  
 — chlorid 1, 455.  
 — säure 1, 455.  
 — tribromid 1, 455.  
 Nitroxylchlorid 1, 482.  
 Nitrum 2, 52.  
 — alkalisat. 2, 64.  
 — cubicum 2, 114.  
 — tabulat. 2, 51.  
 Nix alba 2, 354.

## O.

Octaëder 1, 12.  
 Ofenbruch, zink. 2, 333.  
 Ohm'sches Gesetz 1, 112.  
 Oleum anis. sulfur. 1, 373.  
 — foenic. — 1, 374.  
 — lapid. calamin. 2, 347.  
 — lini sulfurat. 1, 373.  
 — petr. — 1, 374.  
 — phosphorat. 1, 496.  
 — tartari p. del. 2, 70.  
 — terebinth. sulfurat. 1, 394.  
 — vitrioli 1, 392.  
 Oligoklas 1, 671.  
 Olivin 1, 671, 681; 2, 302.  
 Opal 1, 679.  
 Operment 1, 540, 568.  
 Orthoantimonsäure 1, 645.  
 — arsenige Säure 1, 557.  
 — arsensäure 1, 561.  
 — borsäure 1, 660.

Orthokieselsäure 1, 680.  
 — phosphors. 1, 513.  
 — salpeters. 1, 472.  
 — sulfantimons. 1, 645.  
 — sulfarsenigs. 1, 570.  
 — sulfarsens. 1, 571.  
 — wismuths. 2, 599.  
 Orthoarsenate 1, 562.  
 — arsenite 1, 557.  
 — borate 1, 665.  
 — nitrate 1, 472.  
 — phosphate 1, 521.  
 — sulfarsenate 1, 571.  
 — sulfarsenite 1, 569.  
 Orthodiagonale 1, 17.  
 Orthodoma 1, 18.  
 Orthoklas 1, 671, 682.  
 Os sepie 2, 261.  
 Oxybasen 1, 174.  
 Oxydation 1, 293.  
 Oxyde 1, 175.  
 Oxydimercuriammoniumchlorid 2, 513.  
 Oxydimercuriammoniumjodid 2, 520.  
 Oxydimercuridiammoniumnitrat 2, 533.  
 Oxydsalze 1, 297.  
 Oxydule 1, 175.  
 Oxydulsalze 1, 297.  
 Oxydum stibic. 1, 618.  
 Oxygenium 1, 276.  
 Oxyssäuren 1, 170.  
 Oxysalze 1, 177.  
 Ozon 1, 284.  
 —, Bestimmung 1, 292.  
 —, Erkennung 1, 292.  
 Ozonerzeuger 1, 287.  
 Ozonwasser 1, 290.

## P.

Packfong 2, 561.  
 Panacea holsat. 2, 47.  
 Pariserblau 2, 679.  
 Pariserroth 2, 685.  
 Parke's Verfahren 2, 392.  
 Patentgelb 2, 403.  
 Pattinson's Verfahren 2, 391.  
 Pechkohle 1, 695.  
 Perchlorate 1, 347.  
 — chlorsäure 1, 347.  
 — jodate 1, 351.  
 — jodsäure 1, 350.  
 — manganate 2, 737, 740.  
 — mangans. 2, 736.  
 Periklas 2, 314.  
 Perlasche 2, 65.  
 — salz 2, 119.  
 — weiss 2, 428.

Permanentweiss 2, 204.  
 Peroxyde 1, 297.  
 Perusilber 2, 561.  
 Phagedänisches Wasser 2, 529.  
 Pharmakolith 1, 540.  
 Phlogiston 1, 275.  
 Phosgengas 1, 721.  
 Phosphate 1, 521.  
 Phosphin 1, 501.  
 Phosphite 1, 508.  
 Phosphoniumbromid 1, 502.  
 — jodid 1, 502.  
 Phosphor 1, 482.  
 —, metall. 1, 495.  
 —, roth. amorph. 1, 494.  
 —, — kryst. 1, 495.  
 —, Bestimmung 1, 497.  
 —, Erkennung 1, 497.  
 —, Canton's 2, 265.  
 —, Homberg's 2, 227.  
 Phosphorbromchlorid 1, 503.  
 — bronze 2, 561.  
 — dijodid 1, 505.  
 — disulfid 1, 538.  
 — kalium 2, 12.  
 — magnesium 2, 309.  
 — pentabromid 1, 506.  
 — pentachlorid 1, 503.  
 — pentasulfid 1, 538.  
 — pentoxyd 1, 509.  
 — salz 2, 178.  
 — tribromid 1, 506.  
 — trichlorid 1, 503.  
 — trijodid 1, 505.  
 — trioxyd 1, 507.  
 — wasserstoff 1, 501.  
 — wasserstoffgas 1, 501.  
 —, —, flüss. 1, 502.  
 —, —, fest. 1, 502.  
 — zink 2, 345, 372.  
 — zinn 2, 618.  
 Phosphorescenz 1, 88.  
 Phosphorige Säure 1, 508.  
 — S.-anhydrid 1, 507.  
 Phosphorit 1, 484; 2, 218, 254.  
 — untersucht. 1, 535.  
 Phosphoroxychlorid 1, 505.  
 Phosphorsäure 1, 511.  
 —, aus Knochen 1, 517.  
 —, aus Phosphor 1, 514.  
 —, Bestimmung 1, 527.  
 —, Erkennung 1, 522.  
 —, glaseig 1, 525.  
 —, trockne 1, 525.  
 Phosphorsäureanhydrid 1, 509.  
 Phosphorus 1, 482.

Phosphorylchlorid 1, 505.  
 Piknometer 1, 45.  
 Pikromerit 2, 323.  
 Pinakoid 1, 14.  
 Pinksalz 1, 623.  
 Platin 2, 780.  
 —, Bestimmung 2, 787.  
 —, Erkennung 2, 786.  
 —, reines 2, 785.  
 Platinamalgam 2, 789.  
 — basen 2, 782.  
 — bromid 2, 791.  
 — bromür 2, 791.  
 — chlorid 2, 789.  
 — chlorür 2, 789.  
 — dibromid 2, 791.  
 — dichlorid 1, 789.  
 — dijodid 2, 791.  
 — dioxyd 2, 791.  
 — gas 2, 788.  
 — hydroxydul 2, 791.  
 — jodid 2, 791.  
 — jodür 2, 791.  
 — legirungen 2, 789.  
 — mohl 2, 786.  
 — oxyd 2, 791.  
 — oxydul 2, 791.  
 — phosphid 2, 789.  
 — salmiak 2, 783, 791.  
 — schwamm 2, 783, 786.  
 — schwarz 2, 786.  
 — sesquisulfid 2, 794.  
 — sulfid 2, 793.  
 — sulfür 2, 793.  
 — sulfürsulfid 2, 794.  
 — superoxyd 2, 791.  
 — tetrabromid 2, 791.  
 — tetrachlorid 2, 789.  
 — tetrajodid 2, 791.  
 Platinat 2, 792.  
 Platinibromid 2, 791.  
 — chlorid 2, 789.  
 — jodid 2, 791.  
 — sulfid 2, 793.  
 — salze 2, 792.  
 Platiniren 2, 788.  
 Platinobromid 2, 791.  
 — chlorid 2, 789.  
 — jodid 2, 791.  
 — sulfid 2, 793.  
 — salze 2, 792.  
 Platinoxydkalk 2, 792.  
 Platinoxydsalze 2, 792.  
 Platinoxydsulfat 2, 792.  
 Platinoxyduloxyd 2, 792.  
 Platinoxydulsalze 2, 792.  
 Platinoxydulsulfid 2, 792.  
 Platinum 2, 780.  
 Plumbago 1, 691.  
 Plumbum 2, 382.  
 — candid. 2, 382.

Plumbum cinereum 2, 588.  
 — hydrico-carb. 2, 423.  
 — jodat. 2, 408.  
 — nigrum 2, 382.  
 — oxydat. 2, 409.  
 Polarisationsapparat 1, 96.  
 — ebene 1, 90.  
 — winkel 1, 90.  
 Polirgold 2, 770.  
 — roth 2, 685.  
 — schiefer 1, 671.  
 Polyargit 1, 591.  
 Polyhalit 2, 7, 219, 303.  
 Polykieselsäuren 1, 681.  
 Polymerie 1, 165.  
 Pompholix 2, 332, 354.  
 Potasche 2, 64.  
 Präcipitat, weisser 2, 511.  
 —, schmelzb. 2, 514.  
 —, unschmelzb. 2, 512.  
 Präparirsalz 2, 628.  
 Pressblei 2, 387.  
 Probesilber 2, 456.  
 Probigold 2, 774.  
 Protojoduretum Hydrarg. 2, 516.  
 Protoprisma 1, 14.  
 — pyramide 1, 14.  
 Pulvis Algarothi 1, 612.  
 — alterans P. 2, 505.  
 — angelic. 1, 612.  
 — arsenic. Cosmi 2, 542.  
 — Carthusianor. 1, 639.  
 — Doweri 2, 51.  
 — galactop. 2, 330.  
 — hypnotic. 2, 542.  
 — ipecac. opiat. 2, 51.  
 — magnesiae c. rheo 2, 330.  
 — magnesiae sulf. 2, 323.  
 Pyrit 2, 633, 716.  
 Pyroantimons. 1, 626.  
 — arsenate 1, 563.  
 — arsens. 1, 561.  
 — borate 1, 665.  
 — borsäure 1, 663.  
 — kohensäure 2, 179.  
 — phosphate 1, 524.  
 — phosphors. 1, 523.  
 — schwefels. 1, 392.  
 — sulfarsenat. 1, 571.  
 — sulfarsens. 1, 571.  
 — wismuths. 2, 599.  
 Pyrolusit 2, 730.  
 Pyrometer 1, 24.  
 Pyrophor 1, 294.

Q

Quadratmeter 1, 41.  
 Quadratocäeder 1, 13.

Quartscheidung 2, 769.  
 Quarz 1, 670.  
 Quecksilber 2, 478.  
 —, Bestimmung 2, 491.  
 —, Erkennung 2, 489.  
 —, Reinigung 2, 485.  
 —, reines 2, 488.  
 Quecksilberbromid 2, 521.  
 — bromür 2, 520.  
 — chlorid 2, 505.  
 — chlorid-Ammon. 2, 513.  
 — chlorojodid 2, 519.  
 — chlorür 2, 497.  
 — — d. Dampf ber. 2, 501.  
 — cyanid 2, 521.  
 — hornerz 2, 497.  
 — jodid 2, 518.  
 — jodid-Ammon. 2, 520.  
 — jodür 2, 516.  
 — oxycyanid 2, 522.  
 — oxyd 2, 524.  
 — oxyd, gelbes 2, 526.  
 — oxyd, rothes 2, 525.  
 — oxydnitrat 2, 536.  
 — oxydsalze 2, 530, 534.  
 — oxydsulfat 2, 534.  
 — —, bas. 2, 535.  
 — —, saur. 2, 535.  
 — oxydul 2, 523.  
 — oxydulnitr. 2, 530.  
 — —, bas. 2, 531.  
 — oxydulsalze 2, 530.  
 — perjodid 2, 520.  
 — pflaster 2, 494.  
 — präcipitat, rother 2, 525.  
 — —, weisser 2, 512.  
 — salbe, graue 2, 495.  
 — —, rothe 2, 529.  
 — —, weisse 2, 514.  
 — sublimat, ätz. 2, 505.  
 — sulfid, rothes 2, 537.  
 — —, schwarz. 2, 542.  
 Quecksilberdoppelchloride 2, 510.  
 Quecksilberoxychloride 2, 509.  
 Quecksilberoxydul, salpetersaures 2, 530.  
 — —, flüss. 2, 532.  
 Quellwasser 1, 300.  
 Quicksilber 2, 479.

R.

Radikale 1, 154.  
 —, zusammengesetzte, 1, 154.  
 Raffinadekupfer 2, 550.

- Raseneisenstein 1, 484;  
2, 633.  
Rauschgelb 1, 569.  
Realgar 1, 353, 540, 567.  
Reflexionsprisma 1, 78.  
Regeneration des Braun-  
steins 1, 209.  
Regenwasser 1, 300.  
Reichblei 2, 391.  
Reissblei 1, 691.  
Reiset's Basen 2, 792.  
Rhodanide 1, 756.  
Rhodankalium 2, 35.  
— wasserstoffs. 1, 755.  
Rhombendodecaëder 1, 13.  
Rhomboëder 1, 20.  
Rhusma 1, 570.  
Roheisen, graues 2, 640.  
—, weisses 2, 640.  
Rohsoda 2, 134.  
Rohstein 2, 547.  
Rollzinn 2, 612.  
Rose's Metall 2, 595.  
Rosettenkupfer 2, 549.  
Rotationsvermögen 1, 98.  
Rothbleierz 2, 383, 743,  
762.  
— eisenstein 2, 632, 683.  
— gültig, dunkl. 1, 591;  
2, 438.  
— —, licht. 1, 591; 2,  
438.  
— guss 2, 561.  
— kohle 1, 698.  
— kupfererz 2, 544, 566.  
— nickelkies 1, 504.  
— spiessglanzerz 1, 591.  
— zinkerz 2, 354.  
Rübenmelasse 2, 65.  
Rubin 2, 269, 280.  
Rubinschwefel 1, 567.  
Russ 1, 697.
- S.
- Säuren 1, 170.  
Säureanhydride 1, 173,  
296.  
Sal amarum 2, 318.  
— ammoniac. 2, 88, 162.  
— — fixum 2, 225.  
— — martiat. 2, 170.  
— anglic. 2, 318.  
— auri Figueri 2, 776.  
— — de Gozzi 2, 776.  
— microcosm. 2, 178.  
— mirabile Glaub. 1, 104  
— — perlat. 2, 119.  
— nitri 2, 52.  
— sapient. 2, 510.  
— sodae crud. 2, 130.  
Sal sodae dep. 2, 140.  
— tartari 2, 69.  
— urinae fix. 2, 178.  
— — volatil. 2, 180.  
— volatil. corn. cerv. 2,  
182.  
— — sicc. 2, 180.  
Salmiak 2, 162, 167.  
— geist 1, 437.  
Salpeter 2, 52.  
—, getäfelter 2, 51.  
— papier 2, 59.  
Salpetersäure 1, 459.  
—, Bestimmung 1, 475.  
—, Erkennung 1, 474.  
—, rauchende 1, 462.  
—, reine 1, 466.  
—, rohe 1, 463.  
—, verdünnte 1, 471.  
Salpetersäureanhydrid 1,  
458.  
Salpetrige Säure 1, 456.  
— — anhydrid 1, 455.  
Salzbildner 1, 219.  
Salze 1, 176.  
—, basische 1, 180.  
—, neutrale 1, 180.  
—, saure 1, 180.  
Salz d. Weisheit 2, 510.  
Salzsäure 1, 212.  
—, Bestimmung 1, 230.  
—, Erkennung 1, 230.  
—, reine 1, 223.  
—, rohe 1, 222.  
—, verdünnte 1, 230.  
Sandkohlen 1, 696.  
Saphir 2, 269, 280.  
Sassolin 1, 655.  
Scalen, empir. 1, 56.  
—, ration. 1, 56.  
Scalenoëder 1, 21.  
Scheele'sches Grün 2, 584.  
Scheidewasser 1, 463.  
Schiesspulver 2, 56.  
Schlippe'sches Salz 1,  
647.  
Schmelzpulver 2, 59.  
Schmelzpunkt 1, 7.  
—, Bestimmung 1, 31.  
Schmiedeeisen 2, 641, 642.  
—, faulbrüch. 2, 643.  
—, kaltbrüch. 2, 642.  
—, rothbrüch. 2, 642.  
Schnee 1, 300.  
Schnellloth 2, 401.  
Schreibersit 2, 631.  
Schrifterz 1, 421; 2, 765.  
Schwammkohle 1, 702.  
Schwarzgültigerz 2, 438.  
— kohle 1, 698.  
— kupfer 2, 547.  
Schwarzkupfererz 2, 568.  
— zinn 2, 611.  
Schwedisches Grün 2, 584.  
Schwefel 1, 352.  
—, Bestimmung 1, 364.  
—, Erkennung 1, 363.  
—, amorpher 1, 361.  
—, gefällt 1, 368.  
—, gereinigt. 1, 367.  
—, monoklin. 1, 361.  
—, rhombisch. 1, 361.  
—, sublimirt. 1, 366.  
Schwefelammonium 2, 183.  
— antimon, braun. 1, 633.  
— —, grau. 1, 629.  
— —, orangef. 1, 645.  
— —, roth. 1, 639.  
— barium 2, 208.  
— blausäure 1, 755.  
— bromür 1, 383.  
— chlorid 1, 382.  
— chlorür 1, 381.  
— cyan 1, 755.  
— dioxyd 1, 384.  
— diphosphid 1, 538.  
— diselenid 1, 420.  
— eisen 2, 715.  
— hexajodid 1, 383.  
— kohlenstoff 1, 734.  
— sesquioxid 1, 384.  
— silber 2, 477.  
— silicium 1, 687.  
— spiessglanz 1, 629.  
— stickstoff 1, 482.  
— tetrachlorid 1, 382.  
— tetraphosphid 1, 538.  
— trioxyd 1, 388.  
— wasserstoff 1, 375.  
Schwefellumen 1, 366.  
—, gewaschen. 1, 367.  
Schwefelkies 2, 633.  
Schwefelleber 2, 79.  
—, flüchtige 2, 185.  
—, z. Bade 2, 79.  
Schwefelsäure 1, 389.  
—, Bestimmung 1, 407.  
—, Erkennung 1, 407.  
—, englische 1, 394.  
—, rauchende 1, 392.  
—, reine 1, 401.  
—, rohe 1, 394.  
—, verd. 1, 406.  
Schwefelsäureanhydrid 1,  
388.  
Schwefelsalze 1, 179.  
Schwefelwasser 1, 301.  
Schweflige Säure 1, 387.  
—, Bestimmung 1, 388.  
—, Erkennung 1, 388.  
Schwefligsäureanhydrid 1,  
384.



- Schweisseiten 2, 641.  
Schwere 1, 4.  
Schwerpunkt 1, 37.  
Schwerspath 1, 353; 2, 187, 203.  
Sedativsalz, Homb. 1, 660.  
Sedlitzer Salz 2, 317.  
Seifenstein 2, 97.  
Seifenzinn 2, 610.  
Selen 1, 416.  
—, Erkennung 1, 418.  
Selen mit Brom, Chlor, Jod 1, 419.  
Selenblei 1, 416.  
— dioxyd 1, 419.  
— disulfid 1, 420.  
— quecksilber 1, 416.  
— silber 1, 416.  
— stickstoff 1, 482.  
— wasserstoff 1, 418.  
Selenate 1, 420.  
Selenige Säure 1, 419.  
Selenite 1, 419.  
Selenensäure 1, 420.  
Serpentin 1, 672; 2, 302.  
Sickerloth 2, 401.  
Siedepunkt 1, 7.  
—, Bestimmung 1, 31.  
Siederingelb 2, 763.  
Silber 1, 436.  
—, Bestimmung 2, 451.  
—, Erkennung 2, 450.  
—, reines 2, 444.  
—, kohlen. 2, 477.  
—, metaphosphors. 2, 476.  
—, phosphors. 2, 476.  
—, pyrophosphors. 2, 476.  
—, salpeters. 2, 467.  
—, schwefels. 2, 466.  
Silberbromid 2, 461.  
— carbonat 2, 477.  
— chlorid 2, 457.  
— chlorid-Amm. 2, 459.  
— chlorür 2, 457.  
— cyanid 2, 462.  
— hydrophosph. 2, 476.  
— hydrosulfat 2, 467.  
— jodid 2, 459.  
— jodid-Ammon. 2, 461.  
— metaphosphat 2, 476.  
— nitrat 2, 467.  
— —, geschmolz. 2, 472.  
— —, kryst. 2, 468.  
— nitrat-Amm. 2, 473.  
— nitrit 2, 474.  
— orthophosphat 2, 476.  
— oxyd 2, 453.  
— oxydammon. 2, 465.  
— oxydul 2, 453.  
— peroxyd 2, 465.  
— phosphat 2, 476.  
Silberphosphid 2, 455.  
— pyrophosphat 2, 476.  
— quadrantoxyd 2, 453.  
— subchlorid 2, 457.  
— sulfat 2, 466.  
— sulfid 2, 477.  
— superoxyd 2, 465.  
Silberglätte 2, 410.  
Silberglanz 2, 438, 477.  
Silberhörnchen 2, 457.  
Silberlegierungen 2, 456.  
Silberoxydsalze 2, 466.  
Silberoxydulsalze 2, 466.  
Silberweiss 2, 428.  
Skorodit 1, 541.  
Smirgel 2, 269, 280.  
Silicate 1, 682.  
Silicium 1, 669.  
—, amorph. 1, 672.  
—, kryst. 1, 673.  
Siliciumdioxyd 1, 678.  
— disulfid 1, 687.  
— fluoride 1, 678.  
— säure 1, 679.  
— tetrabromid 1, 676.  
— tetrachlorid 1, 675.  
— tetraiodid 1, 676.  
— tribromid 1, 676.  
— trichlorid 1, 675.  
— triiodid 1, 676.  
— wasserstoff 1, 674.  
Silicoameisens.-Anhyd. 1, 676.  
Silicochloroform 1, 675.  
Siliciodoform 1, 676.  
Silicomethan 1, 674.  
Silicon 1, 669.  
Silicooxalsäure 1, 676.  
Soda 2, 128, 130.  
—, Bestimmung 2, 143.  
—, Erkennung 2, 143.  
—, Alicante- 2, 130.  
—, Carthagena- 2, 130.  
—, Narbonne- 2, 130.  
—, calcinirte 2, 136.  
—, getrocknete 2, 142.  
—, kryst. 2, 137.  
Solfaren 1, 352.  
Solfataren 1, 352.  
Sol. arsen. Fowl. 2, 60.  
Sombrierit 1, 484; 2, 254.  
Soolen 1, 302.  
Sorel'sche Masse 2, 360.  
Spatheisenstein 2, 633, 702.  
Specif. Gewicht 1, 43.  
—, Best. f. feste K. 1, 45.  
—, — — fl. K. 1, 49.  
—, — — gas. K. 1, 59.  
Spectrum 1, 71.  
—, continuir. 1, 72.  
—, discontinuir. 1, 72.  
Spectralanalyse 1, 74.  
Spectralapparat 1, 76.  
Spectroskop 1, 76.  
Speiscobalt 1, 540.  
Spelter 2, 332.  
Sphärosiderit 2, 633.  
Sphenoid 1, 21.  
Spiauter 2, 332.  
Spiegeleisen 2, 640.  
Spiessglanz 1, 629.  
—, schweisstreib. 2, 62.  
Spiessglanzasche 1, 593.  
— butter 1, 607.  
— glas 1, 624.  
— leber 1, 636.  
— oxydul 1, 624.  
— safran 1, 624.  
Spir. amm. caust. Dzond. 1, 445.  
— arg. vini subl. 2, 622.  
— ferr. chlor. aeth. 2, 661.  
— fumans Libav. 2, 622.  
— nitri fum. 1, 462.  
— salis 1, 222.  
— — amm. caust. 1, 437.  
— sulf. vol. Beguini 2, 185.  
— — fum. 2, 185.  
— vitrioli 1, 406.  
Spodium 1, 700.  
Sprödglasserz 1, 591; 2, 438.  
Sprudelstein 2, 260.  
Stabeisen 2, 642.  
Staffelit 1, 484.  
Stahl 2, 643.  
—, Bessemer- 2, 644.  
—, Blasen- 2, 643.  
—, Cement- 2, 643.  
—, Damast- 2, 643.  
—, Flammofen- 2, 645.  
—, Fluss- 2, 643.  
—, Frisch- 2, 643, 644.  
—, Gärb- 2, 643.  
—, Guss- 2, 643.  
—, Tiegelguss- 2, 645.  
—, Uchatius- 2, 645.  
Stahlbronze 2, 561.  
Stahlwasser 1, 301.  
Stannate 2, 627.  
Stannichlorid 2, 622.  
Stanniol 2, 613.  
Stanninitrat 2, 627.  
Stannioxyd 2, 627.  
Stannioxyd 2, 627.  
Stannioxyd 2, 629.  
Stannoxyd 2, 619.  
— nitrat 2, 627.  
— salze 2, 627.

Stannosulfat 2, 627.  
 — sulfid 2, 628.  
 Stannum 2, 609.  
 — limatum 2, 617.  
 — chlor. liq. 2, 620.  
 Stassfurtit 1, 686; 2, 302.  
 Steinasche 2, 65.  
 — kohlen 1, 696.  
 — mark 2, 269.  
 — meteorite 2, 631.  
 — salz 2, 89, 92.  
 Stibium 1, 589.  
 — chlorat. 1, 605.  
 — diaphoret. 2, 62.  
 — oxydat. 1, 618.  
 — — alb. 2, 62.  
 — sulf. aurant. 1, 645.  
 — — crud. 1, 629.  
 — — laevigat. 1, 632.  
 — — rubeum 1, 633.  
 Stiblich 1, 591.  
 Stibnit 1, 591.  
 Stibyl 1, 611.  
 Stibylchlorid 1, 611.  
 Stickoxydul 1, 451.  
 Stickoxyd 1, 453.  
 Stickstoff 1, 424.  
 —, Bestimmung 1, 428.  
 —, Erkennung 1, 427.  
 Stickstoffdioxyd 1, 457.  
 — magnes. 2, 309.  
 — oxyd 1, 453.  
 — oxydul 1, 451.  
 — pentoxyd 1, 458.  
 — tetraoxyd 1, 457.  
 — trioxyd 1, 455.  
 Strahler 1, 540.  
 Strahlkies 2, 633, 716.  
 Strahlstein 1, 682.  
 Strontian 2, 214.  
 — erde 2, 214.  
 — hydrat 2, 214.  
 — wasser 2, 214.  
 Strontianit 2, 216.  
 Strontium 2, 210.  
 —, Bestimmung 2, 212.  
 —, Erkennung 2, 211.  
 Strontiumcarbonat 2, 216.  
 — chlorid 2, 212.  
 — dioxyd 2, 214.  
 — hydrosulfat 2, 215.  
 — hydrosulfid 2, 216.  
 — hydroxyd 2, 214.  
 — hydroxydhyd. 2, 214.  
 — nitrat 2, 215.  
 — oxyd 2, 214.  
 — pentasulfid 2, 216.  
 — sulfat 2, 214.  
 — sulfid 2, 216.  
 — superoxyd 2, 214.

Strontiumsuperoxydhydr.  
 2, 214.  
 — tetrasulfid 2, 216.  
 Stromzinn 2, 610.  
 Structurformeln 1, 164.  
 Struvit 2, 304.  
 Sulfantimonate 1, 645.  
 Sulfantimonite 1, 636.  
 Sulfate 1, 406.  
 Sulfide 1, 374.  
 Sulfite 1, 387.  
 Sulfobasen 1, 174.  
 Sulfocarbonate 1, 736.  
 — cyanate 1, 756.  
 — cyansäure 1, 755.  
 — kohlens. 1, 736.  
 Sulfosäuren 1, 170.  
 Sulfosalze 1, 179.  
 Sulfostannate 2, 630.  
 Sulfur 1, 352; 2, 479.  
 — auratum antim. 1, 645.  
 — in baculis 1, 365.  
 — chlorat. 1, 381.  
 — depurat. 1, 367.  
 — jodat. 1, 383.  
 — präcipitat. 1, 368.  
 — stib. aurant. 1, 645.  
 — — rubeum 1, 639.  
 — sublimat. 1, 366.  
 Superferricyanwasser-  
 stoffsäure 2, 680.  
 Superoxyde 1, 297.  
 Superphosphat 2, 258.  
 Sylvin 2, 7.  
 Syngenit 2, 7, 219.  
 Syrup. ferr. brom. 2, 669.  
 — — jodat. 2, 668.  
 — — oxyd. sol. 2, 689.  
 Széksó 2, 129.

# T.

Tachydit 2, 219, 303.  
 Talk 1, 682; 2, 302.  
 Talkerde 2, 301, 314.  
 — spath 2, 325.  
 Tartar. vitriol. 2, 47.  
 Tellur 1, 421.  
 Tellur mit Brom, Chlor,  
 Fluor, Jod 1, 422.  
 Tellurdioxyd 1, 422.  
 — disulfid 1, 423.  
 — säure 1, 423.  
 — silber 1, 421; 2, 428.  
 — trioxyd 1, 423.  
 — trisulfid 1, 423.  
 — wasserstoff 1, 422.  
 — wismuth 1, 421; 2, 588.  
 Tellurate 1, 423.  
 Tellurige Säure 1, 422.

Tellurite 1, 423.  
 Temperaturgrade 1, 29.  
 Tension d. Wasserdampfs  
 1, 308.  
 Terra ponderosa 2, 186.  
 Tetradymit 1, 421; 2, 588.  
 Tetraëder 1, 20.  
 Tetrathionate 1, 415.  
 Tetrathionsäure 1, 414.  
 Thallinitrat 2, 436.  
 — salze 2, 436.  
 — sulfat 2, 436.  
 Thallium 2, 432.  
 —, Erkennung 2, 433.  
 Thalliumbromid, -bromür  
 2, 434.  
 — chlorid, -chlorür 2, 434.  
 — fluorid 2, 435.  
 — jodid, -jodür 2, 435.  
 — hydroxyd 2, 435.  
 — hydroxydul 2, 435.  
 — monoxyd 2, 435.  
 — oxyd, -oxydul 2, 435.  
 — sulfid, -sulfür 2, 436.  
 — trioxyd 2, 435.  
 Thalliumoxydsalze 2, 436.  
 — oxydnitrat 2, 436.  
 — oxydsulfat 2, 436.  
 Thalliumoxydulsalze 2, 435.  
 — oxydulcarbon. 2, 436.  
 — oxydulnitr. 2, 436.  
 — oxydulsulfat 2, 435.  
 Thallocarbonat 2, 436.  
 — nitrat 2, 436.  
 — salze 2, 435.  
 — sulfat 2, 435.  
 Thermen 1, 301.  
 Thermometer 1, 28.  
 Thierkohle 1, 700.  
 Thiocycansäure 1, 755.  
 — sulfate 1, 413.  
 — schwefelsäure 1, 413.  
 Thon 1, 672.  
 Thoneisenstein 2, 638.  
 Thonerde 2, 280.  
 —, schwefels. 2, 285.  
 Thonerdehydrat 2, 282.  
 Tiegelsstahl 2, 645.  
 Tiers-argent 2, 456, 561.  
 Tinct. aurea de Lamotte  
 2, 661.  
 — ferri chlorat. 2, 661.  
 — — aeth. 2, 661.  
 — — sesquichlor. 2, 666.  
 — guajaci ammon. 1, 445.  
 — jodi 1, 244.  
 — — decolor. 2, 113.  
 — kalina 2, 39.

Tinct. martis 2, 666.  
 — — salit. 2, 661.  
 — tonico-nervin. Bestuscheff. 2, 661.  
 Tinkal 1, 656; 2, 123.  
 Tomback 2, 561.  
 Topas 1, 694.  
 —, oriental. 2, 280.  
 Torf 1, 694.  
 Traubenvitriol 2, 694.  
 Treibprocess 2, 391, 440.  
 Trennung von  
   Br, Cl 1, 269.  
   Br, J 1, 269.  
   H Br, H Cl 1, 267.  
   H Br, H J 1, 268.  
   H Br, H J, H Cl 1, 268.  
   Ba, Sr, Ca 2, 224.  
   Mg, Al 2, 308.  
   Mg, K, Na, NH<sub>4</sub> 2, 308.  
   Mg, Ba, Sr 2, 308.  
   Mn, Zn, Fe 2, 724.  
   Sn, Pt, Sb, As 2, 787.  
   Hg, Sn, Sb, Pb, Bi, Cu, Zn 2, 493.  
 Triammoniumphosphat 2, 177.  
 Tricyansäure 1, 754.  
 Tridymit 1, 670.  
 — ferriphosphat 2, 710.  
 — natriumorthophosphat 2, 120.  
 Tripel 1, 671.  
 Trithionsäure 1, 414.  
 Troilit 2, 631.  
 Trona 2, 84, 129.  
 Turbith, miner. 2, 535.  
 Turmalin 2, 302.  
 Turnbull's Blau 2, 677.  
 Turner's Gelb 2, 403.  
 Turpeth 2, 535.  
 Turpeth. miner. 2, 535.  
 Tutia 2, 331.  
 Typische Formeln 1, 158.  
 Typus, chemischer 1, 159.

## U.

Uchatius-Stahl 2, 645.  
 Ueberchlorsäure 1, 347.  
 — chromsäure 2, 755.  
 — jodsäure 1, 350.  
 — mangans. 2, 736.  
 — schwefels. 1, 415.  
 Uebergangsfarbe 1, 95.  
 Ultramarin 2, 297.  
 —, blaues 2, 298.  
 —, grünes 2, 298.

Ultramarin, kieselarm. 2, 299.  
 —, kieselreich. 2, 299.  
 —, rothes 2, 300.  
 —, violettes 2, 300.  
 —, weisses 2, 299.  
 Ultramarinmutter 2, 299.  
 Ungt. alb. simpl. 2, 430.  
 — ceruss. 2, 430.  
 — — camph. 2, 430.  
 — graphit. 1, 694.  
 — hydrarg. cin. 2, 495.  
 — — präcip. alb. 2, 514.  
 — — rubrum 2, 529.  
 — kalii jodati 2, 26.  
 — neapolit. 2, 495.  
 — zinci 2, 361.  
 Unterbromige Säure 1, 348.  
 — chlorige — 1, 344.  
 — chlorigs. Anhyd. 1, 343.  
 — jodsäure 1, 349.  
 — phosphorige Säure 1, 507.  
 — salpetrige — 1, 455.  
 — schwefels. 1, 413.  
 — schweflige Säure 1, 412.  
 Unterscheidung der Quecksilberoxyde 2, 528.  
 Untersuchung v. Luft 1, 428.  
 — v. Wasser 1, 320.  
 —, gerichtliche chemische 1, 571.  
 Urao 2, 84, 129.  
 Urinsalz 1, 511.

## V.

Valenz d. Elem. 1, 146.  
 Varec 1, 238; 2, 130.  
 Vauquelinit 2, 743.  
 Venetianer Weiss 2, 428.  
 Verbindungen, chem. 1, 116.  
 —, gesättigte 1, 150.  
 —, mechanische 1, 117.  
 —, ungesättigte 1, 150.  
 Verbrennung 1, 293.  
 Vergleichsprisma 1, 78.  
 Vergoldung 2, 772.  
 —; d. Ansied. 2, 773.  
 —, Feuer- 2, 773.  
 —, galvan. 2, 773.  
 —, kalte 2, 772.  
 Versilberung 2, 454.  
 —, Feuer- 2, 454.  
 —, galvan. 2, 454.  
 —, auf Glas 2, 455.

Versilberung, kalte 2, 454.  
 Verwandtschaftseinheit 1, 146.  
 Viertelbleisulfid 2, 430.  
 Vitriol, blauer 2, 575.  
 —, grüner 2, 693.  
 —, weisser 2, 362.  
 —, Baireuth. 2, 577.  
 —, Doppel- 2, 577.  
 —, Salzburg. 2, 577.  
 Vitriol. alb. pur. 2, 364.  
 — cupri 2, 575.  
 — martis 2, 693.  
 Vitriolöl 1, 392.  
 Vitrum antimonii 1, 624.  
 Vivianit 1, 484.  
 Volta'sches Element 1, 108.  
 Volta'sche Säule 1, 108.

## W.

Wärme 1, 6.  
 —, latente 1, 35.  
 —, specif. 1, 36.  
 Wärmeeinheit 1, 36.  
 Wage 1, 37.  
 —, hydrostat. 1, 46.  
 —, v. Mohr 1, 50.  
 —, v. Reimann 1, 54.  
 —, v. Westphal 1, 52.  
 Waldasche 2, 65.  
 Waschgold 2, 765.  
 Wasser 1, 297.  
 —, alkalisches 1, 301.  
 —, hartes 1, 303.  
 —, phagedän. 2, 529.  
 —, reines 1, 303.  
 —, schwarzes 2, 503.  
 —, weiches 1, 303.  
 Wasser, Bitter- 1, 301.  
 —, Brunnen- 1, 302.  
 —, Fluss- 1, 300.  
 —, Grund- 1, 298.  
 —, Meer- 1, 298.  
 —, Mineral- 1, 301.  
 —, Quell- 1, 300.  
 —, Regen- 1, 300.  
 —, Schwefel- 1, 301.  
 —, Stahl- 1, 301.  
 Wasserblei 1, 690.  
 — dampf 1, 307.  
 — glas 2, 63.  
 — kies 2, 633.  
 — reinigung 1, 343.  
 Wasserstoff 1, 191.  
 —, Bestimmung 1, 200.  
 —, Erkennung 1, 199.  
 Wasserstoffantimonid 1, 603.

Wasserstoffarsenid 1, 545.  
 — borfluorid 1, 659.  
 — bromid 1, 262.  
 — chlorid 1, 219.  
 — cyanid 1, 740.  
 — —, Bestimmg. 1, 749.  
 — —, Erkennung 1, 748.  
 — —, Nachweisung 1, 751.  
 — dioxyd 1, 341.  
 — ferrieyanid 2, 677.  
 — ferrocyanid 2, 675.  
 — fluorid 1, 271.  
 — goldbromid 2, 777.  
 — goldchlorid 2, 776.  
 — goldcyanid 2, 778.  
 — jodid 1, 248.  
 — palladium 1, 200.  
 — phosphid 1, 501.  
 — platinbromid 2, 791.  
 — platinchlorid 2, 790.  
 — platinjodid 2, 791.  
 — quecksilberchlorid 2, 510.  
 — selenid 1, 418.  
 — silberjodid 2, 460.  
 — silicofluorid 1, 677.  
 — sulfid 1, 375.  
 — superoxyd 1, 341.  
 — supersulfid 1, 381.  
 — tellurid 1, 422.  
 — wismuthchlorid 2, 596.  
 Wasseruntersuchung 1, 320.  
 — verwendung 1, 340.  
 Wawellit 1, 484; 2, 269.  
 Weinsteinöl 2, 70.  
 Weinstainsalz 2, 64.  
 Weissbleierz 2, 383, 422.  
 — eisen 2, 640.  
 — guss 2, 561.  
 — kupfer 2, 561.  
 — metall 2, 560.  
 — spießglanzerz 1, 590.  
 Weldon's Process 1, 209.  
 Weltäther 1, 66.  
 Werkblei 2, 390, 440.  
 zink 2, 338.  
 Wickersheimer'sche Flüssigkeit 2, 295.  
 Widmannstätten'sche Figuren 2, 632.  
 William's Blau 2, 679.  
 Willemmit 2, 333.  
 Wismuth 2, 587.  
 —, Bestimmung 2, 593.  
 —, Erkennung 2, 592.  
 —, Reinigung 2, 590.  
 Wismutharsenür 2, 595.  
 — bromid 2, 597.

Wismuthbromür 2, 597.  
 — carbon., bas. 2, 608.  
 — chlorid 2, 596.  
 — chlorür 2, 596.  
 — dichlorid 2, 596.  
 — dioxyd 2, 597.  
 — disulfid 2, 609.  
 — fluorid 2, 597.  
 — glanz 2, 588.  
 — hydroxyd 2, 599.  
 — jodid 2, 597.  
 — nitrat 2, 601.  
 — —, bas. 2, 603.  
 — orthonitrat 2, 604.  
 — oxybromid 2, 597.  
 — oxychlorid 2, 596.  
 — oxyjodid 2, 597.  
 — oxyd 2, 598.  
 — oxyd, salpet. 2, 601.  
 — —, bas. 2, 603.  
 — oxydul 2, 597.  
 — pentoxyd 2, 599.  
 — säure 2, 599.  
 — sulfat 2, 600.  
 — —, basisch. 2, 601.  
 — —, saur. 2, 601.  
 — sulfid 2, 609.  
 — sulfür 2, 609.  
 — trichlorid 2, 596.  
 — trioxyd 2, 598.  
 — trisulfid 2, 609.  
 — tetroxyd 2, 598.  
 Wismuthlegirungen 2, 595.  
 Wismuthocker 2, 598.  
 Wismuthsalze 2, 600.  
 —, basische 2, 600.  
 Wismuthspath 2, 588, 608.  
 Witherit 2, 187, 206.  
 Wollastonit 1, 682.  
 Wollfett 2, 66.  
 Wood's Metall 2, 595.  
 Würfelsalpetar 1, 114.

## X.

Xanthogensäure 1, 736.

## Z.

Zeolithe 1, 682.  
 Ziervogel's Verfahren 2, 443.  
 Zincum 2, 331.  
 — chlorat. 2, 347.  
 — cyanat. 2, 352.  
 — muriat. 2, 347.  
 — oxyd. pur. 2, 357.  
 — — venal. 2, 354.  
 — — v. hum. 2, 357.  
 — — v. sicc. 2, 355.

Zink 2, 331.  
 —, Bestimmung 2, 341.  
 —, Erkennung 2, 340.  
 —, reines 2, 339.  
 —, kohlenst. 2, 369.  
 Zinkammoniumsulfat 2, 368.  
 — bariurchlorid 2, 350.  
 — bromid 2, 352.  
 — carbonat 2, 369.  
 — —, bas. 2, 370.  
 — chlorid 2, 347.  
 — chlorid, wasserh. 2, 348.  
 — chromit 2, 758.  
 — cyanid 2, 352.  
 — hydrosulfat 2, 368.  
 — hydroxyd 2, 361.  
 — jodid 2, 352.  
 — kaliumsulfat 2, 368.  
 — kaliumsulfid 2, 371.  
 — magnesiumchlorid 2, 350.  
 — magnesiumsulfat 2, 368.  
 — natriumsulfat 2, 368.  
 — oxychlorid 2, 350, 360.  
 — oxyd 2, 354.  
 — oxyd, käufli. 2, 354.  
 — —, kryst. 2, 359.  
 — —, reines 2, 357.  
 — —, schwefels. 2, 364.  
 — paracyanid 2, 353.  
 — pentasulfid 2, 372.  
 — sulfat 2, 362.  
 — —, basisch. 2, 367.  
 — —, reines 2, 364.  
 — sulfid 2, 371.  
 — sulfidhydrat 2, 371.  
 — sulfuret 2, 371.  
 — wasserstoff 2, 345.  
 Zinkat 2, 341, 359, 368.  
 Zinkblende 1, 353; 2, 333, 371.  
 Zinkblüthe 2, 332, 370.  
 Zinkblumen 2, 354.  
 Zinkenit 1, 591.  
 Zinkit 2, 354.  
 Zinkphosphide 2, 372.  
 Zinksalbe 2, 361.  
 Zinkspath 2, 332, 369.  
 Zinkstaub 2, 340.  
 Zinkvitriol 2, 362.  
 —, reiner 2, 364.  
 —, roher 2, 363.  
 Zinkweiss 2, 354.  
 Zinn 2, 609.  
 —, Bestimmung 2, 616.  
 —, Erkennung 2, 614.  
 —, reines 2, 613.  
 Zinnchlorid 2, 622.



- Zinnchloridhydrat 2, 623.  
— chlorür 2, 619.  
— chlorür, bas. 2, 620.  
— dichlorid 2, 619.  
— dioxyd 2, 625.  
— disulfid 2, 629.  
— hydrosulfid 2, 630.  
— hydroxydul 2, 625.  
— monosulfid 2, 628.  
— monoxyd 2, 624.  
— oxyd 2, 625.  
— oxydul 2, 624.  
— säure 2, 626.
- Zinnsulfid 2, 629.  
— sulfidjodid 2, 630.  
— sulfur 2, 628.  
— sulfuret 2, 628.  
Zinnasche 2, 625.  
— braun 2, 613.  
— blumen 2, 625.  
— doppelchloride 2, 622.  
— feile 2, 617.  
— folie 2, 613.  
— legirungen 2, 619.  
— oxydsalze 2, 627.
- Zinnoxydulnitrat 2, 627.  
— oxydulsalze 2, 627.  
— oxydulsulfat 2, 627.  
— pulver 2, 613.  
— saure Salze 2, 627.  
— stein 2, 610, 625.  
Zinnober 1, 353; 2, 480, 537.  
Zirkon 1, 672, 681.  
Zusammenziehen d. Körper 1, 23.  
Zwillingskrystalle 1, 19.



Verlag von **C. A. Schwetschke und Sohn** (M. Bruhn)  
in Braunschweig.

---

# Repetitorium der Pharmacie.

Zum Gebrauche bei der Vorbereitung  
für das Apothekergehilfen- und das Staatsexamen.

Mit Berücksichtigung  
der Pharmacopoea Germanica.

Bearbeitet von

**M. Gonnermann,**

Apotheker.

Vollständig in 4 Lieferungen a 1 *M* 50 *S*.

---

## Die Fabrikation ber künstlichen Mineralwässer und anderer moussirender Getränke.

Von

**Dr. B. Sirsch,**

Apotheker zu Frankfurt a. M.

Zweite, vermehrte Auflage.

Mit 81 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Separat-Abdruck aus Muspratt's technischer Chemie.

Preis 7 *M*. 20 *S*.

---

Verlag von **Harald Bruhn** in Braunschweig.

---

## Etymologisches Fremdwörterbuch der Pflanzenkunde

mit

besonderer Berücksichtigung der deutschen Flora.

Von

**Karl Jürgens.**

Preis: 2 Mark.

---

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

*In gleichem Verlage erschien:*

**Hülfsbuch**  
zur  
**Ausführung chemischer Arbeiten**  
für Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner.

Von  
**Dr. Hugo Schwanert,**  
ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Greifswald.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

*Mit einer Spectraltafel in Farbendruck.*

Preis 5 M. 40 S.

Das Buch, welches in dieser zweiten Auflage hauptsächlich dem praktischen und dem studirenden Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner ein Hülfsbuch bei der Ausführung praktischer Arbeiten im Laboratorio sein soll, enthält kurze präcise Angaben über Ausführung gewöhnlicher Reactionen, einfacher und complicirter Analysen, über Anstellung der wichtigsten maassanalytischen Untersuchungen; es enthält tabellarische Uebersichten über die gebräuchlichsten Methoden der Trennung verschiedener Körper von einander, bestimmte Anweisungen über Darstellung, Eigenschaften und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate, über Ausmittelung von Giften und Blut bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen und eine sorgfältig ausgearbeitete Anleitung zur Untersuchung thierischer Stoffe, zur Prüfung derselben auf gewisse Bestandtheile und zu deren Abscheidung. Die bei den angeführten Arbeiten stattfindenden chemischen Processe sind nicht nur wörtlich erörtert und erklärt, sondern sie sind auch überall wo es ging in chemischen Formeln und Gleichungen für Jeden verständlich gemacht, der die einfachsten Grundbegriffe von chemischen Elementen und Verbindungen, sowie von deren Bezeichnung besitzt; dadurch werden alle im Buch gemachten Angaben leicht verständlich, und es prägen sich die chemischen Zersetzungen der Körper dem Gedächtniss besser ein, als es bei wörtlicher Anführung derselben allein möglich ist; dadurch ist es aber auch dem angehenden Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner bei geringen Vorkenntnissen möglich, mit Hülfe des Buches sich bei seinen praktischen chemischen Arbeiten zurecht zu finden, selbst wenn ihm weitere Unterweisung nicht geboten werden kann.

Wir erlauben uns daher das bereits mehrfach als praktisch brauchbar bezeichnete Buch auch den Herren Pharmaceuten bei ihren praktischen Arbeiten im Laboratorio sowohl während ihrer Studienzeit, als während ihrer Lehr- und Conditionszeit zur Benutzung zu empfehlen, sicher werden sie nach seinem Gebrauch in den zuletzt genannten Zeiten später die Universität gut vorbereitet und mit einer Summe von praktischen und theoretischen chemischen Kenntnissen ausgerüstet beziehen, die ihnen eine schätzenswerthe Grundlage für das weitere Studium der Chemie und Pharmacie bieten wird, deren nothwendige Erwerbung sonst einen bedeutenden Theil der ohnehin oft kurzen Studienzeit beansprucht. Es muss der Apotheker gründliche chemische Kenntnisse bei Ausübung seines Berufes besitzen; er kann sie kaum alle nur während seiner kurzen Studienzeit sich erwerben; er muss durchaus schon in der Lehr- und Conditionszeit eifrig chemische Studien treiben, und das wird ihm gewiss wesentlich erleichtert bei Benutzung dieses Buches, das seiner ganzen Einrichtung nach auch zum Selbststudium erfahrungsmässig geeignet ist und sich auch in dieser Hinsicht Anerkennung verschafft hat.

*Zu haben in allen Buchhandlungen.*















3 2044 062 596 341



3 2044 062 596 341